

**Cyclopentadienylidenphosphoran- und
Diiminophosphinat-Liganden:
Template in der metallorganischen Chemie der Alkali-, Erdalkali- und
Seltenerdmetalle**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)

vorgelegt von

Jasmin Julia Margot Quentin (M.Sc.)

aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 2018

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von März 2015 bis Dezember 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 18.12.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Dr. Robert Langer

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2019

„Wege entstehen dadurch, dass man sie geht.“

Franz Kafka

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Cyclopentadienylidenphosphoran- und Diiminophosphinat-Liganden:

Template in der metallorganischen Chemie der Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinem anderen Prüfungszweck gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Vorwort

Die vorliegende Arbeit besteht aus zwei Hauptkapiteln, welche die Koordinationschemie von Cyclopentadienylydenphosphoran- und Diiminophosphinat-Liganden mit Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen beschreiben. Jedes Kapitel enthält eine eigenständige Einleitung, Zielsetzung, Diskussion und Zusammenfassung. Die Allgemeine Zusammenfassung ist kapitelübergreifend und zusätzlich in englischer Sprache verfasst.

Der Übersichtlichkeit halber sind die experimentellen Details und die Literaturstellen jeweils in einem Teil zusammengefasst. Die Abbildungen und Tabellen sowie Schemata sind fortlaufend durchnummeriert. Verbindungen, die neu synthetisiert wurden, bzw. literaturbekannte Verbindungen, deren Synthese modifiziert wurde, werden mit fett gedruckten arabischen Ziffern durchnummeriert. Literaturbekannte Verbindungen, die im Fließtext diskutiert werden, werden mit Buchstaben gekennzeichnet. Fremdsprachige Begriffe werden *kursiv* geschrieben, Personen und Firmen in KAPITÄLCHEN.

Als Seltenerdmetalle werden die Elemente der dritten Gruppe sowie die Lanthanoide bezeichnet. Die Elemente werden als Gruppensymbol mit Ln abgekürzt. Lösungsmittel, die an ein Metallzentrum koordinieren werden mit Kleinbuchstaben beschrieben (z. B. thf, dme). Komplexverbindungen, die als weiteren Liganden lediglich ein Lösungsmittelmolekül aufweisen, werden in dieser Arbeit als homoleptisch bezeichnet.

Danksagung

Prof. Dr. Jörg Sundermeyer möchte ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation, das interessante Themengebiet und den wissenschaftlichen Freiraum danken.

Dr. Robert Langer danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie Prof. Dr. Andreas Seubert und Prof. Dr. Norbert Hampp für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Besonders bedanken möchte ich mich bei den Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg für die gewissenhaften Durchführungen der Messungen und hilfreiche Beratung. Insbesondere den Mitarbeitern der Abteilung für Kristallstrukturanalyse M. Marsch, R. Riedel und Dr. K. Harms sei für die Vermessung der Kristalle gedankt. Dr. Alexander Venker danke ich für sein Engagement beim Lösen der zahlreichen Datensätze, die Geduld und ständige Diskussions- sowie Hilfsbereitschaft.

Dr. Susanne Pulz, Henrik Schumann, Sebastian Ullrich, Dr. Alexander Venker und Dr. Nathalie Nett möchte ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit danken. Insbesondere danke ich Susi für die zahlreichen Umformulierungen, Vorschläge und fachlichen Diskussionen, die dieser Arbeit erst den passenden Feinschliff verliehen haben.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK 44 danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und konstruktiven Diskussionen. Dabei geht ein besonderer Dank an meinem Box-Partner Sebastian Ullrich, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und mit einem guten dummen Spruch meinen Laboralltag erheiterte. Dr. Konstantin Rufanov danke ich für die angenehme Kooperation und die Unterstützung beim Verfassen der wissenschaftlichen Artikel. Bei Lisa Hamel möchte ich mich bedanken, dass es nie an Laborbedarf mangelte und du immer ein offenes Ohr für mich hattest. Für die vielen anregenden und amüsanten Gespräche mit meinen Kaffeeschwestern Lisa und Susi möchte ich mich bedanken und dafür, dass Marius und Henrik diese Gespräche zusätzlich bereicherten. Insbesondere soll an dieser Stelle mein Dank an Susi gerichtet werden, die mit mir durch alle Höhen und Tiefen des Studiums gegangen und immer für mich dagewesen ist. Danke, dass du mich auch ohne viele Worte verstehst!

Susi, Nati und Sophie möchte ich für die Ablenkung abseits der Chemie danken, vor allem für die zahlreichen Mädelsabende, die lustigen Stunden miteinander sowie die lautstarke Unterstützung bei meinen Big Band-Auftritten.

Meinen Eltern, Schwiegereltern, meiner Schwester und meinem Schwager mit Familien danke ich für die Unterstützung, die vielen aufmunternden Worte und den Glauben an mich.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Dominik, ohne den ich nie so weit gekommen wäre. Danke, dass du mir stets neuen Mut gegeben hast, immer für mich da bist und auch in schlechten Zeiten zu mir gehalten hast. Jetzt kann das „Danach“ anfangen! Danke, dass es dich gibt!

Publikationen

J. Quentin, A. Venker, K. Rufanov, J. Sundermeyer, „Influence of Steric Congestion on Coordination Chemistry of Alkali and Alkaline Earth Metal Diiminophosphinato Complexes”, *Organometallics*, in Arbeit.

J. Quentin, S. Böttger, A. Venker, K. Rufanov, J. Sundermeyer, „Phosphonium-Bridged *Ansa*-Metallocenes of Rare-Earth Metals”, *Inorg. Chem.*, in Arbeit.

Vorträge

J. Quentin, „Cyclopentadienyl-Carbodiphosphan- und Diiminophosphinat-Liganden, Template in der Chemie der Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle“, Vortrag im anorganisch, chemischen Doktorandenkolloquium des Fachbereichs Chemie, 18.06.2018, Marburg.

Posterbeiträge

J. Quentin, S. Böttger, K. Rufanov, J. Sundermeyer, „Phosphonium-Bridged *Ansa*-Metallocenes of Rare Earth Metals”, EuCheMS International Organometallic Conference XXII „EUCHEMS OMC 2017“, Amsterdam.

F. Schröder, M. Elfferding, **J. Heinzer**, J. Sundermeyer, „Cyclopentadienyl Iminophosphoranes; New Bridging Ligands”, 20thEuCheMS Conference on Organometallic Chemistry 2013, St. Andrews.

Weitere Publikationen

A. R. Petersen, R. A. Taylor, A. Russell, I. Vicente-Hernandez, **J. Heinzer**, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, „Light-driven Methyl Exchange Reactions in Square-Planar Palladium(II) and Platinum(II) Complexes”, *Organometallics* **2014**, 33, 1453-1461.

J. Träger, **J. Heinzer**, H.-C. Kim, N. Hampp, „Polymers for *in vivo* Tuning of Refractive Properties in Interocular Lenses”, *Macromol. Biosci.* **2008**, 8, 177-183.

J. Träger, S. Härtner, **J. Heinzer**, H.-C. Kim, N. Hampp, „Two-photon-induced cycloreversion reaction of chalcone photodimers”, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 455, 307-310.

J. Träger, **J. Heinzer**, H.-C. Kim, N. Hampp, „Materials of interocular lenses enabling photo-controlled tuning of focal length in vivo”, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **2007**, 6632 (Therapeutic Laser Applications and Laser-Tissue Interactions III, 66321F/1-66321F/10).

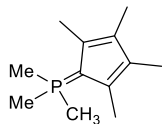
Verzeichnis der Abkürzungen

Ad	1-Adamantyl
Ar	aromatischer Substituent
Bn	Benzyl-, $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl, $-\text{C}_4\text{H}_9$
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}_4\text{H}_9$
bzw.	beziehungsweise
CG	<i>constrained geometry</i>
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
Cp-Einheit	allgemein für eine (un)substituierte Cyclopentadienyl- oder Cyclopentadienyliden-Einheit
Cp	Cyclopentadienyl-, $-\text{C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-, $-\text{C}_5\text{Me}_5$
Cp [#]	Tetramethylcyclopentadienyliden-, $-\text{C}_5\text{Me}_4$
Cp ^H	Cyclopentadienyliden-, $-\text{C}_5\text{H}_4$
Cp ⁱ	Zentrum einer Cp-Einheit
Cp ^{<i>t</i>Bu}	<i>tert</i> -Butylcyclopentadienyliden-, $-\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$
Cp ^{Flu}	Fluorenyliden-, $-\text{C}_{13}\text{H}_8$
Cp ^{Ind}	Indenyliden-, $-\text{C}_9\text{H}_6$
Cp ^{Me}	Monomethylcyclopentadienyliden-, $-\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}$
Cp ^{TMS}	Trimethylsilylcyclopentadienyliden-, $-\text{C}_5\text{H}_3\text{SiMe}_3$
CpPC	Cyclopentadienylidenphosphoran
CpPCp	Cyclopentadienylidenphosphoran mit Cp-Einheit als Donorfunktionalität
CpPCDP	Cyclopentadienylidenphosphoran mit Carbodiphosphoran-Einheit als Donorfunktionalität
CpPN	Cyclopentadienylidenaminophosphoran
CpSiN	Cyclopentadienylsilylamido-
δ	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propyl-phenyl-
DME	Dimethoxyethan
EI	<i>electron impact ionization</i> , Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
<i>et al.</i>	<i>et alius</i> / <i>alia</i> bzw. <i>et alii</i> / <i>aliae</i>
ESI	<i>electro spray ionization</i> , Elektrosprayionisation

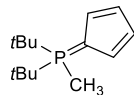
Et ₂ O	Diethylether
eq	<i>equivalents</i> , Äquivalente
exc.	<i>excess</i> , Überschuss
FluH	Fluorenyl-, -C ₁₃ H ₉
FV	Feinvakuum
h	Stunde
HR-MS	<i>high resolution mass spectroscopy</i> , Hochaufgelöste Massenspektrometrie
IndH	Indenyl-, -C ₉ H ₇
IR	Infrarot
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
LIFDI	<i>liquid field desorption ionization</i> , flüssig-injizierte Felddesorptionsionisierung
Ln	Elementsymbol der Lanthanoide (Ce-Lu) einschließlich der Metalle der dritten Gruppe (La-Sc)
M	Metallatom
[M]	koordinativ abgesättigtes Metallatom
mL	Milliliter
Me	Methyl
Mes	Mesityl-, -C ₉ H ₁₂
Nacnac	1,3-Diketimin basierte anionische Liganden
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
NPN	Diiminophosphinato-
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm	<i>parts per million</i> , Einheit der chemischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl, -CH(CH ₃) ₂
py	Pyridin-Ligand, -C ₅ H ₅ N
R	Rest
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl, -SiMe ₃
s.	siehe
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Einkristallstrukturanalyse
z.B.	zum Beispiel

Verzeichnis der Verbindungen

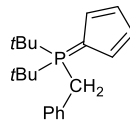
Kapitel 1- Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe



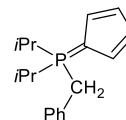
1



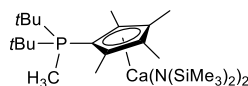
2



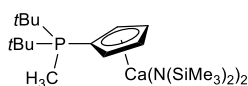
3



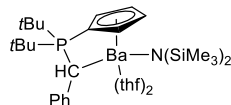
4



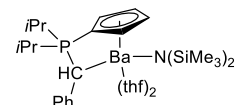
5



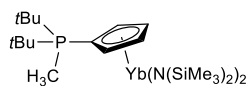
6



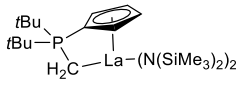
7



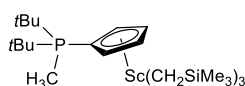
8



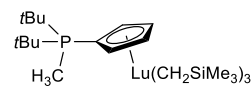
9



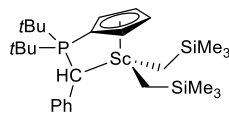
10



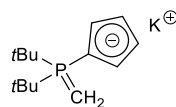
11



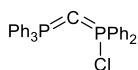
12



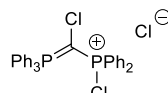
13



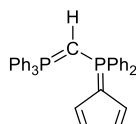
14



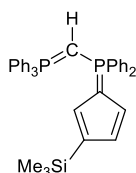
15



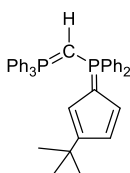
16



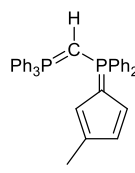
17



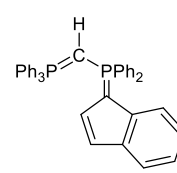
18



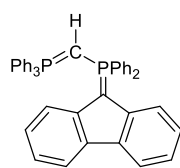
19



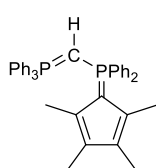
20



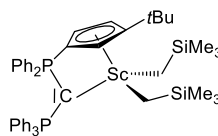
21



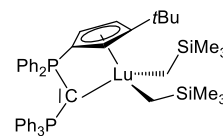
22



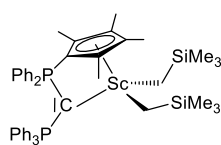
23



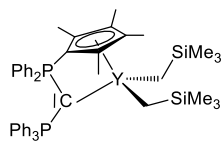
24



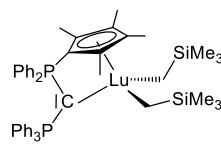
25



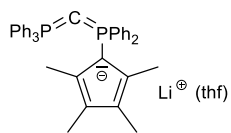
26



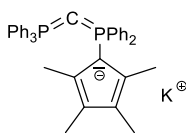
27



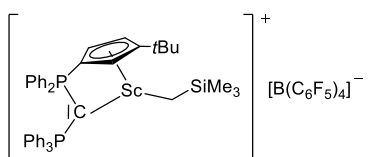
28



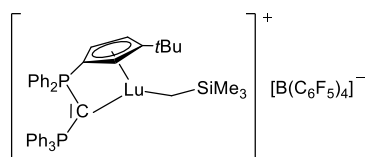
29



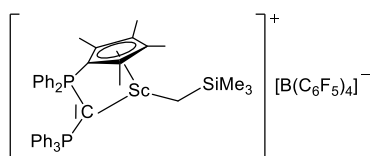
30



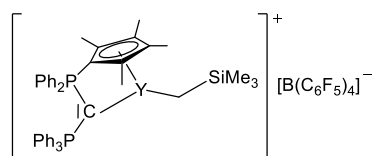
31



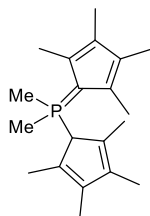
32



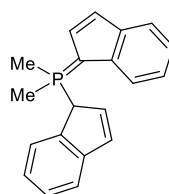
33



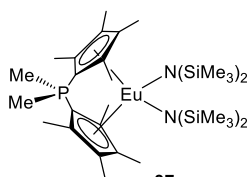
34



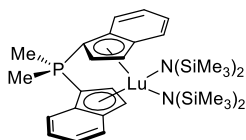
35



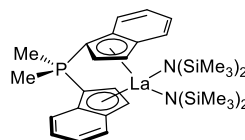
36



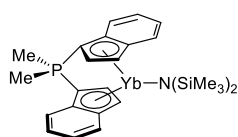
37



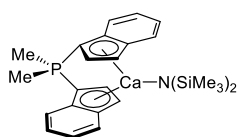
38



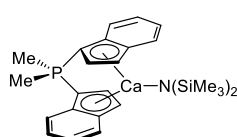
39



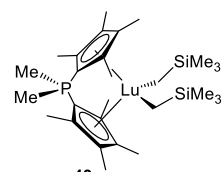
40



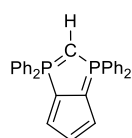
41



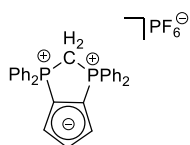
42



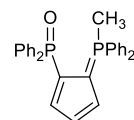
43



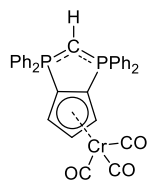
44



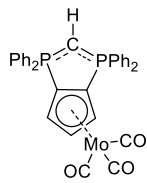
45



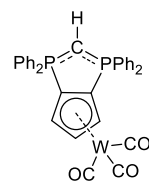
46



47

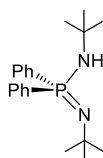


48

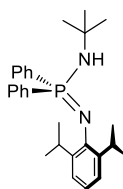


49

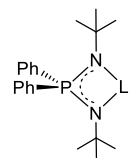
Kapitel 2 – Diiminophosphinato-Komplexe



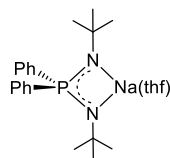
50



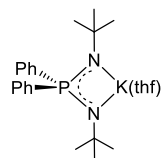
51



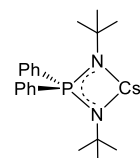
52



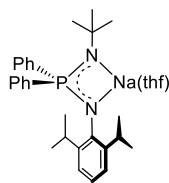
53



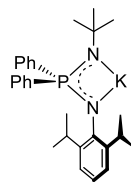
54



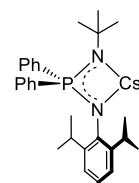
55



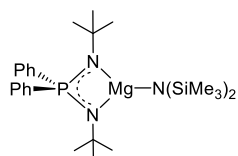
56



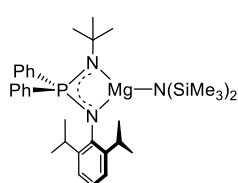
57



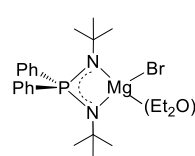
58



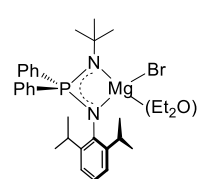
59



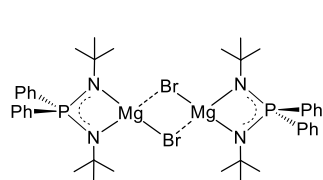
60



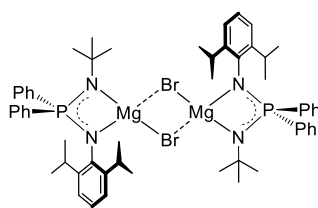
61



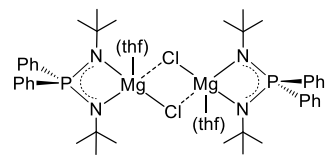
62



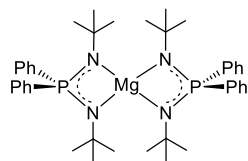
63



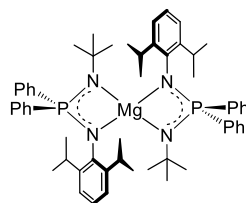
64



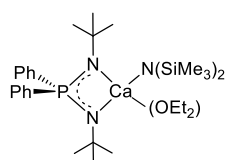
65



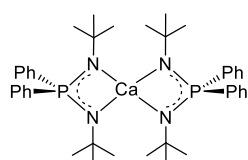
66



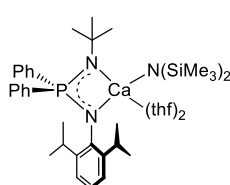
67



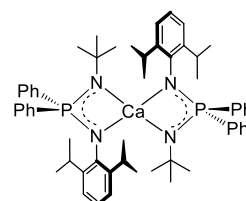
68



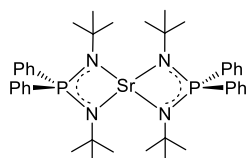
69



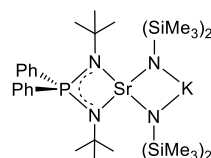
70



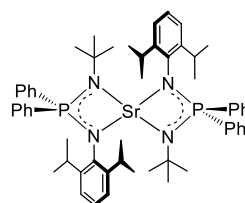
71



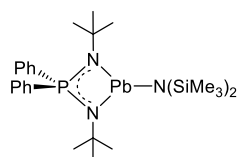
72



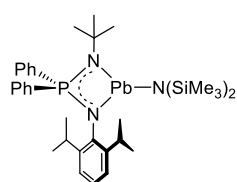
73



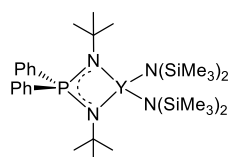
74



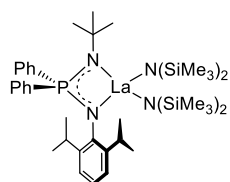
75



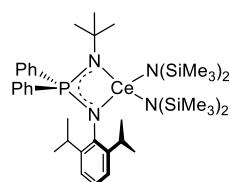
76



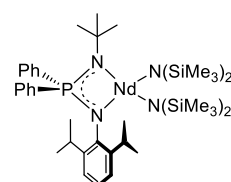
77



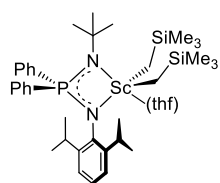
78



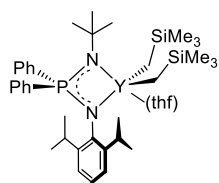
79



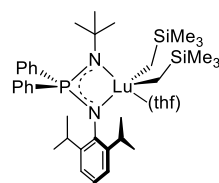
80



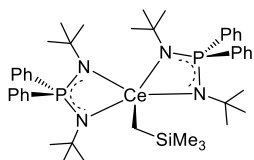
81



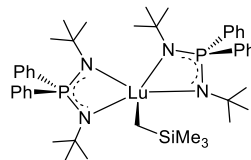
82



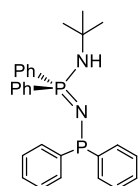
83



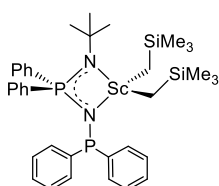
84



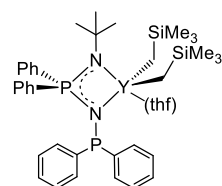
85



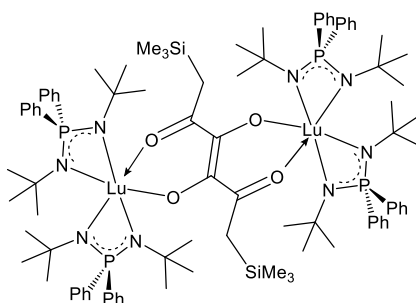
86



87



88



89

Inhaltsverzeichnis

I	Allgemeine Einleitung und Zielsetzung	1
1	Allgemeine Einleitung	1
1.1	Organometallchemie der Seltenerdmetalle	1
1.1.1	Eigenschaften der Seltenerdmetalle	1
1.1.2	Cyclopentadienyl-basierte Seltenerdmetall-Komplexe	2
1.1.3	Cyclopentadienyl-freie Seltenerdmetall-Komplexe	5
1.2	Organometallchemie der s-Block-Metalle	6
1.3	Komplexsynthese	7
2	Allgemeine Zielsetzung	9
II	Kapitel 1 - Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe	11
1	Einleitung	11
1.1	Cyclopentadienylsubstituierte Ligandensysteme für <i>Constrained-Geometry</i> -Komplexe	11
1.2	Bis(cyclopentadienyl)substituierte Ligandensysteme für <i>ansa</i> -Metallocene	12
1.3	Phosphorylide	13
1.4	Cyclopentadienylidenphosphorane	14
1.5	Metallierte Cyclopentadienylidenphosphorane	17
1.5.1	Komplexe der Erdalkalimetalle	17
1.5.2	Komplexe der Seltenerdmetalle	19
1.5.3	Dialkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle	20
1.5.4	Komplexe des Zirkoniums	23
1.6	Carbodiphosphorane	25
2	Zielsetzung	29
3	Diskussion der Ergebnisse	31
3.1	Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe	31
3.1.1	Untersuchungen zur Darstellung von <i>Constrained-Geometry</i> -Komplexen der Erdalkalimetalle	32
3.1.2	Untersuchungen zur Darstellung von <i>Constrained-Geometry</i> -Komplexen der Seltenerdmetalle	37
3.1.3	Darstellung von $[K\{CH_2-PtBu_2-Cp^H\}]$ 14 als Ausgangsverbindung für Salzeliminierungsreaktionen	41
3.2	<i>Constrained-Geometry</i> -Komplexe mit einer Carbodiphosphoran-Einheit als Donorfunktion	43
3.2.1	Darstellung von Ph_3PCPPh_2Cl 15	43
3.2.2	Einführung von Cp-Einheiten	48
3.2.3	Darstellung von Dialkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle	56
3.2.4	Versuch der Darstellung von <i>Constrained-Geometry</i> -Amido-Komplexen	60
3.2.5	Versuch der Darstellung von <i>Constrained-Geometry</i> -Komplexen mittels Salzeliminierungsreaktion	61
3.2.6	Untersuchungen zur Reaktivität von Dialkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle	65
3.3	<i>Ansa</i> -Metallocene	71
3.3.1	Phosphorverbrückte <i>ansa</i> -Metallocene	71
3.3.2	Versuch der Darstellung carbodiphosphoranverbrückter <i>ansa</i> -Metallocene unter Bildung eines cyclischen einfach-protonierten Carbodiphosphorans	81

4 Zusammenfassung	94
III Kapitel 2 – Diiminophosphinato-Komplexe	99
1 Einleitung	99
1.1 Iminophosphorane	99
1.2 Aminoiminophosphorane als Ausgangsverbindungen für Diiminophosphinat-Liganden	102
1.3 Diiminophosphinato-Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle	105
1.3.1 Diiminophosphinato-Komplexe der Alkalimetalle	105
1.3.2 Diiminophosphinato-Komplexe der Erdalkalimetalle	107
1.3.3 Erdalkalimetall-Katalyse – „Ca“-talysis	109
1.4 Diiminophosphinato-Komplexe der Seltenerdmetalle	111
2 Zielsetzung	115
3 Diskussion der Ergebnisse	116
3.1 Darstellung der Aminoiminophosphorane 50 und 51	116
3.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle	118
3.2.1 Darstellung von $[\text{Li}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}]$ 52	118
3.2.2 Darstellung von $[\text{M}\{\text{RN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{thf})_n]$, $\text{R} = \text{tBu}$, Dipp; $\text{M} = \text{Na}$, K , Cs ; $n = 0, 1$	121
3.3 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle	126
3.3.1 Heteroleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe	126
3.3.2 Homoleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe	136
3.3.3 Heteroleptische Calcium-Diiminophosphinato-Amido-Komplexe	137
3.3.4 Homoleptische Calcium-Diiminophosphinato-Komplexe	146
3.3.5 Homo- und heteroleptische Strontium-Diiminophosphinato-Komplexe	150
3.3.6 Exkurs: Heteroleptische Blei-Diiminophosphinato-Komplexe	156
3.4 Neues zu Seltenerdmetall-Diiminophosphinato-Komplexen	160
3.4.1 Heteroleptische Diiminophosphinato-Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle	160
3.4.2 Diiminophosphinato-Alkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle	164
3.4.3 Untersuchungen zur Reaktivität ausgewählter Komplexe der Erdalkali- und Seltenerdmetalle	180
3.4.4 Versuch der Darstellung von Hydrido-Komplexen der Erdalkalimetalle	183
4 Zusammenfassung	187
IV Allgemeine Zusammenfassung	191
V Summary	199
VI Experimenteller Teil	207
1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden	207
1.1 Ausgangsverbindungen	207
1.2 Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)	208
1.3 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)	209
1.4 Elementaranalysen (CHN)	209
1.5 Massenspektrometrie (MS)	210
1.6 Kristallstrukturanalyse (XRD)	210
2 Beschreibung der Synthesen	211

2.1 Darstellung von cyclopentadienylsubstituierten Komplexen	211
2.1.1 Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexen	211
2.1.2 Darstellung von Cyclopentadienylidencarbodiphosphoran-Komplexen	218
2.1.3 Ausgewählte Reaktivitätsuntersuchungen der Dialkyl-Komplexe	233
2.1.4 Darstellung von phosphorverbrückten <i>ansa</i> -Metallocenen	238
2.1.5 Darstellung des Diphosphols 44 und dessen Koordinationschemie	242
2.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen	247
2.2.1 Darstellung der Aminoiminophosphorane	247
2.2.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle	248
2.2.3 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle	253
2.2.4 Exkurs: Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen des Bleis	267
2.2.5 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle	268
2.2.6 Ausgewählte Reaktivitätsuntersuchungen	277
VII Literaturverzeichnis	281
VIII Kristallographischer Anhang	299

I

Allgemeine Einleitung und Zielsetzung

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Organometallchemie der Seltenerdmetalle

1.1.1 Eigenschaften der Seltenerdmetalle

Der Gruppe der Seltenerdmetalle umfasst die 14 Lanthanoid-Elemente, von Cer bis Lutetium sowie die Metalle der dritten Gruppe Scandium, Yttrium und Lanthan.¹ So bilden diese Elemente die größte Untergruppe des Periodensystems. Die Bezeichnung als Seltenerdmetalle lässt sich historisch begründen. Als sogenannte „Seltene Erden“ galten ursprünglich die vergleichsweise spät entdeckten und daher als selten angenommen, natürlich vorkommenden, schwer trennbaren Oxide dieser Elemente. Die chemischen Charakteristika der Lanthanoide unterscheiden sich deutlich zu denen der d-Block-Übergangsmetalle. Die typischerweise dreiwertigen Kationen von Cer bis Lutetium weisen die Elektronenkonfiguration der geschlossenen Xe-Schale auf: $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1-14$). Die 4f-Orbitale werden aufgrund geringer radialer Ausdehnung durch die $5s^2$ - und $5p^6$ -Orbitale effektiv abgeschirmt.^[1] Die zunehmende Besetzung der f-Orbitale spielt somit für die chemischen Eigenschaften keine entscheidende Rolle. Im magnetischen und spektralen Verhalten unterscheiden sich die Lanthanoide grundlegend von den d-Elementen. Die Terme der Lanthanoide sind in allen Verbindungen nahezu unverändert, die Absorptionsbanden der f-f-Übergänge sehr scharf und denen freier Atome ähnlich. Die Farben der Seltenerdmetallionen in der Oxidationsstufe +3 sind unabhängig von den Liganden. Ausschließlich Scandium(III), Yttrium(III), Lanthan(III) und Lutetium(III) besitzen eine abgeschlossene Konfiguration und sind somit diamagnetisch und farblos.

Der elektropositive Charakter der Seltenerdmetalle ist vergleichbar mit dem der Alkali- und Erdalkalimetallen. Seltenerdmetalle liegen ihrer Stellung im Periodensystem entsprechend in der stabilsten Oxidationsstufe +3 vor. Daneben werden lediglich die Oxidationsstufen +2 und +4

¹ Im Rahmen dieser Arbeit werden die Metalle der dritten Gruppe sowie die Lanthanoide unter dem Begriff Seltenerdmetalle zusammengefasst. Lanthan wird oft auch als Lanthanoid bezeichnet, obwohl es strenggenommen aus der Reihe ausgeklammert ist. Als Elementsymbol wird für alle 17 Metalle im Folgenden Ln verwendet.

verwirklicht, wobei das stabilste vierwertige Lanthanoid-Kation Ce(IV) ist, während zweiwertige Oxidationsstufen für Europium, Samarium und Ytterbium zugänglich sind. Verbindungen in den Oxidationsstufen +2 und +4 stellen starke Ein-Elektronen-Reduktions- bzw. Oxidationsmittel dar.^[2,3] Ln(III)-Kationen besitzen im Allgemeinen große Ionenradien, die bei einer Koordinationszahl von sechs von 103 pm für Lanthan bis 86 pm für Lutetium reichen.^[4] Die kontinuierliche Abnahme der Ionenradien in der Reihe der Lanthanoide wird als „Lanthanoidenkontraktion“ bezeichnet, welche dadurch bedingt ist, dass die 4f-Elektronen die steigende Kernladung unzureichend abschirmen. Die Zunahme der effektiven Kernladung führt zu einer stärkeren Anziehung der 5s- und 5p-Elektronen durch den Kern. Eine weitere Konsequenz der Kontraktion ist, dass das leichte Yttrium in der Natur häufig zusammen mit den mittleren bis späten Lanthanoiden vorkommt. Weiterhin wirkt sich die Lanthanoidenkontraktion auf die Übergangsmetalle der sechsten Periode aus, welche auf die Lanthanoide folgen. Die ähnlichen Eigenschaften von Zirkonium und Hafnium, Niob und Tantal und auch Molybdän und Wolfram sind größtenteils darauf zurückzuführen.

Lanthanoid(III)ionen sind harte Säuren, die zwischen Sr^{2+} und Ti^{4+} einzuordnen sind. Die hohe LEWIS-Acidität nimmt mit zunehmendem Ionenradius ab und führt in Kombination mit weitgehend ionischen Bindungen zu einer ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoid-Ionen. Dies beeinflusst die Reaktivität von Lanthanoid-Verbindungen und führt nach dem HSAB-Prinzip zu einer Bevorzugung von anionischen, harten Donor-Liganden mit hoher Elektronegativität wie Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoren. Die Koordination durch weichere Liganden, die beispielsweise Phosphor- oder Schwefelatome aufweisen, ist deutlich ungünstiger. Als weitere Konsequenz sind Lanthanoidalkyle, -amide und -alkoxide hochempfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.^[5]

Lanthanoide bevorzugen hohe Koordinationszahlen von sechs bis zwölf, wobei niedrigere Koordinationszahlen unter dem Einfluss sterisch sehr anspruchsvoller Liganden erreicht werden können.

1.1.2 Cyclopentadienyl-basierte Seltenerdmetall-Komplexe

Der Cyclopentadienyl-Ligand (C_5H_5) erlangte seinen hohen Bekanntheitsgrad mit der Entdeckung des Ferrocens im Jahr 1951.^[6,7] In der Literatur wurde das Potential in der Übergangsmetallchemie in Bis(cyclopentadienyl)-Verbindungen, sogenannten Metallocenen vielfach nachgewiesen und diskutiert.^[8–10]

Der Beginn der Organometallchemie der Seltenerdmetalle geht auf das Jahr 1954 zurück, als BIRMINGHAM und WILKINSON über die Synthese der ersten Tris(cyclopentadienyl)-Seltenerdmetall-Komplexe (Cp_3Ln) berichteten.^[11] Ein großer Nachteil in diesem Bereich der Organometallchemie war jedoch die intrinsische Instabilität verschiedener Seltenerdmetall-Komplexe in Kombination mit oft extremer Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Luft und

Feuchtigkeit. So blieben bis vor etwa 40 Jahren die organometallischen Verbindungen der Seltenerdmetalle eine Ausnahme. Diese Situation änderte sich in den späten 1970er und frühen 1980er Jahren, als geeignete präparative und analytische Techniken zur Verfügung standen.^[12] Insbesondere der Einsatz von Gloveboxen ermöglichte es, diese Verbindungen sicher zu handhaben. Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalysen führte zu dem Verständnis der strukturellen Eigenschaften dieser Komplexe. Die Organometallchemie der Seltenerdmetalle entwickelte sich Ende der 1980er Jahre rasant, was vor allem durch die Entdeckung des hohen Potentials dieser Verbindungen als Reagenzien in der organischen Synthese und als homogene Katalysatoren angetrieben wurde.^[13] Elektronische und sterische Parameter lassen sich durch Substituenten an der Cyclopentadienyl-Einheit variieren. Besonders prominente Varianten dazu sind Tetramethylcyclopentadienyl-^[14], Indenyl-^[15] und Fluorenyl-Einheiten^[16] (allg. Cp-Einheit). Vielfach in der Literatur diskutierte Struktur motive von Cp-basierten Seltenerdmetall-Komplexen werden im Folgenden näher betrachtet.

Die Bezeichnung *bent*-Metallocene wird dann verwendet, wenn das Zentralmetall durch weitere anionische Liganden (X) oder Neutralliganden (L) koordiniert ist (Abbildung 1). Verbindungen mit Halogensubstituenten^[17] eignen sich hervorragend als Ausgangsverbindungen für alkyl-, hydrido- oder amidosubstituierte Spezies,^[18] die aufgrund ihrer Reaktivfunktion in der Katalyse Einsatz finden. Vor allem sind an dieser Stelle Hydrometallierungsreaktionen,^[19] Zyklisierungsreaktionen und Polymerisationsreaktionen von Olefinen zu nennen.^[20]

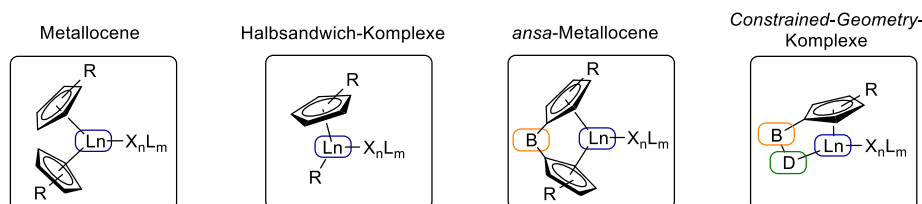


Abbildung 1: Strukturmotive Cp-basierter Seltenerdmetall-Komplexe. X: anionische Liganden, L: Neutralliganden, R: Substituenten an der Cp-Einheit. Mit B wird die Brücken-Einheit bezeichnet und D steht im Allgemeinen für eine zusätzliche Donor-Einheit.

Halbsandwich-Komplexe bieten eine elektronisch weniger gesättigte und sterisch weniger gehinderte, reaktivere Seite, weswegen ein hohes Potential in der homogenen Katalyse^[21,22] vermutet wurde und das Interesse an der Synthese solcher Verbindungen mit ein oder zwei Reaktivfunktionen stieg.^[23] Die selektive Synthese dieser Verbindungen stellte lange eine Herausforderung dar, was in der höheren thermodynamischen Stabilität des korrespondierenden Metallocen-Derivats begründet ist. Dies bildet sich stets, wenn der sterische Anspruch der Cp-Einheit zu gering ist. Durch den hohen elektropositiven Charakter der Seltenerdmetall-Kationen ist die Metall-Cp-Bindung überwiegend ionischer Natur, was zu Ligandenaustausch führen kann.

Dieses Verhalten ist ebenso typisch für Komplexe der elektropositiven Erdalkalimetalle.^[24] Die Handhabung der Komplexe ist zum einen durch die geringe elektronische Absättigung und den leichteren Zugang zum Metallatom im Vergleich zu den Metallocenen schwierig, da die Koordination von LEWIS-Basen erleichtert wird. Zum anderen erschweren die hohe Luft- und Wasserempfindlichkeit sowie die thermische Instabilität den Umgang.

Eine Verbrückung B (Abbildung 1) der beiden Cp-Einheiten in Metallocenen führt zu den sogenannten *ansa*-Metallocenen.^[25] Dadurch wird die Konformation des Komplexes fixiert und es resultiert eine Erhöhung der LEWIS-Acidität des Metallzentrums, welches in der Katalyse leicht zugänglich für Substratmoleküle sein kann. Wird beispielsweise die Aktivität in der Ethenpolymerisation sowie in der Copolymerisation von Ethen mit 1-Hexen des unverbrückten $[\text{Ln}(\text{Cp}^\#)_2(\text{H})]_2$ betrachtet,^[20] weist das vergleichbare *ansa*-Metallocen $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{SiMe}_2(\text{H})_2]$ ^[26] ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$) eine zehnmal höhere Aktivität auf.

Durch Substitution einer Cp-Einheit eines *ansa*-Metallocens durch einen zusätzlichen anionischen oder neutralen Donor werden die sogenannten *Constrained-Geometry*-Komplexe (Abbildung 1) erhalten. Der Name basiert auf dem gespannten Ringsystem.^[27,28] Die zusätzliche Donorfunktion trägt maßgeblich zur Reaktivität des Komplexes bei. Während die Cp-Einheiten als inerte, stark abschirmende Liganden (*spectator ligand*) lediglich zur Komplexierung des Metallzentrums dienen, kann die Donoreinheit hemilabil sein. Daraus folgt, dass ein mögliches Katalysatorsystem einer Dekomplexierung ohne Zersetzung unterliegen kann. Zudem kann diese Donoreinheit flexibel als zwei, vier oder sechs Elektronen-Donor fungieren.

Ende der 1980er Jahre stellten BERCAW *et al.* die ersten Komplexe verbrückter Cyclopentadienylsilylamido-Liganden $[\text{CpSiN}]^{2-}$ im Rahmen der Entwicklung von Einkomponenten-Olefin-Polymerisationskatalysatoren vor.^[29] Die elektronisch ungesättigten und sterisch gut zugänglichen Analoga der *ansa*-Scandocene wurden als Präkatalysatoren des Typs $[\text{Sc}\{\text{NtBu-SiMe}_2\text{-Cp}^\#\}\text{X}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Alkyl}$) eingesetzt und zeigten tatsächlich eine viel höhere Reaktivität gegenüber α -Olefinen als die *ansa*-Scandocene des Typs $[\text{Sc}\{\text{SiMe}_2\text{-(Cp}^\#)_2\}\text{X}]$.^[30,31] Die Synthese von Eisen- und Titan-Komplexen auf Basis des sterisch anspruchsvollen $[\text{NtBu-SiMe}_2\text{-Cp}^{\text{tBu}}]$ -Liganden wurde kurz darauf von OKUDA beschrieben.^[32] Ausgehend von diesen verbrückenden CpSiN-Liganden haben die Entwicklungsabteilungen von DOW CHEMICAL^[33] und EXXON CHEMICAL^[34] unabhängig voneinander sogenannte *Constrained-Geometry-Catalysts* (CGC)^[28] der Metalle der vierten Gruppe entwickelt, darunter der kationische Titan-Komplex $[\text{Ti}\{\text{NtBu-SiMe}_2\text{-Cp}^\#\}\text{Me}]^+$, der sich zu einem der vielseitigsten und industriell bedeutendsten *single-site*-Katalysatoren in der Polymerisation von Olefinen etablierte.^[35]

Per Definition muss in einem *Constrained-Geometry*-Komplex der Bisswinkel zwischen der Cp-Einheit und der zweiten Donorfunktion kleiner sein als in analogen unverbrückten Komplexen.^[27] Ausgehend vom prototypischen, klassischen CpSiN-Ligandensystem wurde eine Vielzahl an strukturellen Varianten entwickelt. Die unterschiedlichen Moleküleinheiten, welche modifiziert werden können, sind in Abbildung 2 gezeigt. Dabei kann neben dem Austausch der Cp-Einheit und des Brückenatoms die Donor-Einheit sowie die Reaktivfunktionen am variablen Metallzentrum substituiert werden.

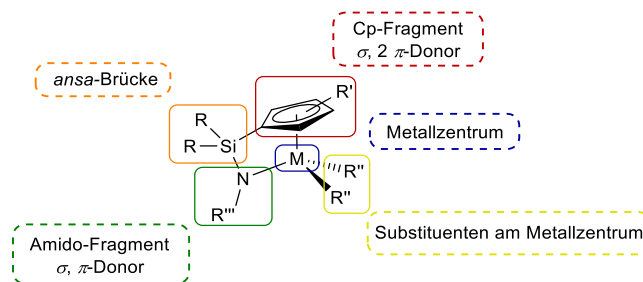
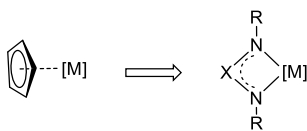


Abbildung 2: Darstellung eines klassischen *Constrained-Geometry*-Komplexes mit CpSiN-Ligandensystem. Hervorgehoben sind die verschiedenen Einheiten, die vielfältige Variationen zulassen.

Eine genauere Betrachtung von *ansa*-Metallocenen und *Constrained-Geometry*-Komplexen ist in der Einleitung des ersten Kapitels zu finden. Die Organometallchemie der Seltenerdmetalle wird nach wie vor von vielen Forschungsgruppen vorangetrieben. So wird in jüngsten Arbeiten zunehmend die Chemie des Cers diskutiert, was auf dessen Fähigkeit zurückgeführt werden kann, in der Oxidationsstufe +4 stabile Verbindungen auszubilden und somit eine vielfältige Koordinationschemie eröffnet.^[5] Auch die katalytische Anwendung, beispielsweise in der Olefinpolymerisation, steht immer noch im Vordergrund. Für nähere Betrachtungen sind die jährlich erscheinenden Übersichtsartikel von EDELMANN zu empfehlen, die sich ausschließlich mit der Chemie von Seltenerdmetallen und Actinoiden beschäftigen.^[36–38]

1.1.3 Cyclopentadienyl-freie Seltenerdmetall-Komplexe

Einhergehend mit der rasanten Entwicklung der Organometallchemie der Seltenerdmetalle und der hohen katalytischen Aktivität der Komplexe war ein Trend zu beobachten, Komplexe zu entwickeln, bei denen das Zentralatom nicht von einer Cp-Einheit stabilisiert wird. Diese Komplexe werden in der Literatur als *Post*- oder *non*-Metallocene bezeichnet.^[39–41] Dabei werden Liganden mit einer zentralen NXN-Einheit eingesetzt (Schema 1), wobei es sich bei den bekanntesten Verbindungen um Amidinat-Liganden ($X = C$) des Typs $\{RC(NR')_2\}^-$ ($R = H$, Alkyl, Aryl, $R' = \text{Alkyl, Aryl, SiMe}_3$) handelt.



Schema 1: Austausch des $[\text{Cp}^*]$ -Liganden durch den $[\text{NXN}]^-$ -Liganden.

Diese sterisch anspruchsvollen Verbindungen haben sich in der Chemie der Seltenerdmetalle als Alternativen zu den Cp-Liganden etabliert. Somit kann beispielsweise das Yttrium-Benzamidinat $[\text{Y}\{\text{Me}_3\text{SiN-PhC-NSiMe}_3\}_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ als Analogon des Metallocens $[\text{Y}(\text{Cp}^*)_2\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]$ angesehen werden, was sich in einer vergleichbaren katalytischen Aktivität in Olefinpolymerisationen widerspiegelt.^[42,43] In dieser Ligandenklasse auf Basis einer NXN-Einheit sind neben den Guanidinen ($\text{X} = \text{CNR}_2$), Sulfinaten ($\text{X} = \text{S}$) und den Triazeniden ($\text{X} = \text{N}$) zusätzlich die Diiminophosphinate ($\text{X} = \text{PR}_2$) einzuordnen.^[44] Alle weisen eine große Vielfalt in der Substitution des Ligandenrückgrats auf, wobei beispielsweise Seltenerdmetall-Komplexe auf Basis von Diiminophosphinaten mit verschiedensten aromatischen Resten hohe katalytische Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren zeigten (s. Einleitung, Kapitel 2).^[45]

1.2 Organometallchemie der s-Block-Metalle

In den letzten Jahren hat die Chemie der s-Block-Metalle aufgrund des gestiegenen Umweltbewusstseins enorm an Bedeutung gewonnen. Der Bedarf an ungiftigen, leicht verfügbaren, kostengünstigen Reagenzien, die neben geringen Kosten eine hohe Reaktivität und ein großes Anwendungspotential aufweisen, hat deutlich zugenommen. Dies führte zu einem verstärkten Einfluss von Verbindungen der s-Block-Metalle insbesondere in der metallorganischen Chemie und bei katalytischen Anwendungen^[46–48] Ein großes Potential ist dem lange unbeachteten Calcium zuzuordnen, dessen Chemie in den letzten zehn Jahren vielseitig untersucht wurde (s. Einleitung, Kapitel 2).^[49–51] Es wurden beispielsweise GRIGNARD-analoge Reagenzien (RCaI) entwickelt^[49] und in der Polymerisationskatalyse konnte kürzlich die Aktivität von Amidinato- und Guanidinato-Komplexen des Calciums in der katalytischen Ringöffnungspolymerisation (ROP) von *rac*-Lactid aufgezeigt werden.^[52]

Die s-Block-Metalle umfassen die Elemente der ersten beiden Gruppen des Periodensystems - die Alkali- und Erdalkalimetalle. Alle nicht-radioaktiven Elemente wurden bis Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt und initiierten eine tiefgreifende s-Block-Metallchemie mit einer sehr langen Tradition. Im Allgemeinen ist die Toxizität gering, mit Ausnahme der hochtoxischen Beryllium-Verbindungen^[53], was den unterrepräsentierten Umfang ihrer Chemie erklärt. Die Koordinationschemie der sehr elektropositiven Metalle wird hauptsächlich durch ionische

Bindungen und die salzartige Beschaffenheit ihrer Verbindungen dominiert. Das elektropositivste, nicht-radioaktive Element Cäsium weist eine Elektronegativität bezogen auf die ALLRED-ROCHOW-Skala von 0.86 auf.^[54] Im Allgemeinen sind die s-Block-Elemente inert gegen Oxidation bzw. Reduktion, wobei die Oxidationszustände von +1 bzw. +2 der Alkali- und Erdalkalimetalle während der chemischen Umsetzungen beibehalten werden; Ausnahmen sind thermisch metastabile Magnesium(I)-^[55] und Calcium(I)-Komplexe^[56].

Organometallverbindungen des Magnesiums sind seit mehr als einem Jahrhundert bekannt, wobei im Jahre 1912 GRIGNARD mit dem Chemie-Nobelpreis für die Beschreibung von Organomagnesiumhalogeniden, den sogenannten GRIGNARD-Reagenzien ausgezeichnet wurde.^[57] Noch heute bietet die Koordinationschemie von Magnesium viele Facetten für zukünftige Aufgaben.^[58] Zum Beispiel haben jüngste Studien die Eignung von Magnesiumhydrid als Speichermaterial für Wasserstoff, ein zukünftiger Energieträger, belegt.^[59] Außerdem verbuchten ANWANDER *et al.* Erfolge in der Grundlagenforschung, indem die Struktur der klassischen Verbindung Me_2Mg aufgeklärt werden konnte.^[60] Einige Jahre nach der Entdeckung der GRIGNARD-Reagenzien wurde die Organometallchemie des Lithiums von GILMAN^[61] und SCHLENK^[62] vorangetrieben. Langjährige, intensive Untersuchungen ermöglichten es seither, ein Verständnis für die Chemie der s-Block-Metalle zu bekommen. Die Chemie der höheren Homologen der s-Block-Elemente stellt aus verschiedenen Gründen eine Herausforderung dar. Zum einen führt die überwiegend ionische Beschaffenheit zu Löslichkeitsproblemen in organischen Lösungsmitteln, zum anderen erhöht die stark ionische Bindung den nukleophilen Charakter. Die erhöhte Reaktivität führt zu Nebenreaktionen mit Lösungsmitteln und Substraten (z.B. Aggregation, Lösungsmittel- und Ligandenabbau sowie WURTZ-Kupplungsreaktionen), was eine Direktsynthese erschwert. Die höheren Homologen der Alkalimetalle sind hochschmelzende Elemente, bei denen eine Aktivierung erforderlich ist, um die Diskrepanz zwischen der Trägheit des Metalls selbst und der enormen Reaktivität der organometallischen Verbindungen zu verringern. Dennoch ist ein großes Interesse an metallorganischen Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums in der Literatur zu verzeichnen, wie anhand der steigenden Anzahl von Übersichtsartikeln zu erkennen ist.^[48,51,63–65]

1.3 Komplexsynthesen

In dieser Arbeit wurden Organometallverbindungen im Allgemeinen über drei Zugangswege synthetisiert. Dabei handelt es sich um die literaturbekannten Verfahren^[66] der Amin-, Alkan- und Salzeliminierungsreaktion.

Die Amineliminierungsreaktion basiert auf einer BRØNSTED-Säure/-Base-Reaktion, wobei der CH-acide protonierte Ligand mit gängigen homoleptischen Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerdmetall-Bis(trimethyl)silylamiden des Typs $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$ umgesetzt wird.^[67–69] Die Amide sind für alle in dieser Arbeit eingesetzten Metalle gut untersucht. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln ist eine gute Löslichkeit und eine hohe Reaktivität gegeben, außerdem sind sie thermisch stabil. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Amido-Liganden wird das Metallatom abgeschirmt, wodurch in der Regel monomere Komplexe erhalten werden. In der benötigten ausreichend hohen CH-Acidität und einem moderaten sterischen Anspruch des Liganden liegen die Grenzen dieser Route, da die Bis(trimethyl)silylamide durch ihre abschirmenden Silyl-Gruppen nur eine geringe kinetische Basizität besitzen. Daher werden häufig die kinetisch aktiveren Bis(dimethyl)silylamide des Typs $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2)_3]$ eingesetzt.^[70]

Bei der zweiten gängigen Syntheseroute, der Alkaneliminierungsreaktion, werden durch Protolyse am Metall-Präkursor Alkane irreversibel abgespalten. Ausgegangen wird auch hier von protonierten Liganden. Trimethylsilan ist dabei ein häufiges, gut lösliches Nebenprodukt, wodurch die Abtrennung des gewünschten Seltenerdmetall-Komplexes vereinfacht wird. Der Vorteil dieser Route besteht darin, dass die alkylsubstituierten Präkursoren sehr reaktive Verbindungen sind und unter milden Bedingungen gearbeitet werden kann. Diese Präkursoren sind in der Lage auch schwach CH-acide Verbindungen zu metallieren. Dabei weisen sie allerdings nur eine geringe thermodynamische Stabilität auf, weswegen meist bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden muss. Vorteil hierbei ist wiederum, dass die Präkursoren *in situ* hergestellt werden können.^[71]

Die klassische Salzeliminierungsreaktion stellt die dritte Variante zur Darstellung von Organometallverbindungen dar. Es wird von Metallhalogeniden ausgegangen, die mit dem alkalimetallierten Liganden umgesetzt werden. Der limitierende Faktor ist jedoch die schlechte Löslichkeit der Präkursoren, weswegen diese zumeist als Lösungsmittel-Addukte eingesetzt werden. Die Triebkraft beruht auf der Gitterenergie des gebildeten Alkalimetallhalogenids. Nachteil ist die mögliche Bildung von at-Komplexen.

2 Allgemeine Zielsetzung

Diese Arbeit widmete sich der Untersuchung der Koordinationschemie ausgewählter s- und f-Block-Metalle mit Cyclopentadienylidenphosphoran- und Diiminophosphinat-Liganden.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit sollten neue Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe (CpPC) und phosphorverbrückte *ansa*-Metallocene (CpPCp) dargestellt werden (Abbildung 3), wobei der Fokus auf der Koordination von Erdalkali- und Seltenerdmetallen sowie auf der Optimierung von Syntheserouten lag. Darüber hinaus sollten neue Ligandensysteme zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen entwickelt werden, wobei als verbrückende Donorfunktion erstmalig eine Carbodiphosphoran-Einheit (CpPCDP) eingeführt werden sollte. Das Potential der katalytischen Aktivität in der Polymerisationsreaktion von Isopren zu Polyisopren sollte untersucht werden.

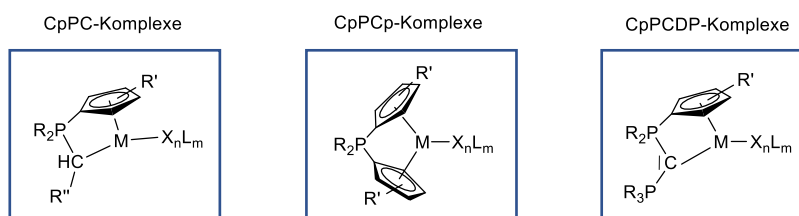


Abbildung 3: Allgemeine Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Cp-basierten Komplexe.

Hintergrund dieser Forschungen ist zum einen die isolobale Beziehung des dianionischen $[\text{CpPc}]^{2-}$ - zum etablierten $[\text{CpSiN}]^{2-}$ -Ligandensystem, dessen Komplexe die klassischen *Constrained-Geometry*-Katalysatoren bilden und zum anderen die Isobalanalogie der phosphorverbrückten *ansa*-Metallocene der dritten Gruppe zu den entsprechenden katalytisch aktiven siliciumverbrückten *ansa*-Metallocenen der vierten Gruppe.

Im zweiten Kapitel sollten Diiminophosphinat-Liganden hinsichtlich ihrer Koordinationschemie gegenüber Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersucht werden. Die Synthese von neuen s-Block-Metall-Verbindungen stand aufgrund des stetig wachsenden Interesses der potentiellen katalytischen Aktivität dieser Verbindungen im Fokus. Es sollte evaluiert werden, inwiefern der sterische Anspruch des Ligandenrückgrats die Bildung von heteroleptischen und homoleptischen Komplexen beeinflusst.

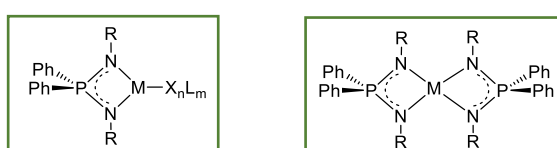


Abbildung 4: Allgemeine Strukturformeln von hetero- und homoleptischen Diiminophosphinato-Komplexen.

II

Kapitel 1 – Cyclopentadienylidenphosphoran-basierte Komplexe

1 Einleitung

1.1 Cyclopentadienylsubstituierte Ligandensysteme für *Constrained-Geometry*-Komplexe

Im Fokus der Forschungsarbeiten der eigenen Arbeitsgruppe stand die Entwicklung von Syntheserouten zur Darstellung neuer Seltenerd- und Gruppe 4-Metall-Komplexen, die einen Cp- π -Donor und einen C- oder N- σ -Donor besitzen. Diese Donoren sind über ein Phosphoratom verbrückt und der Ligand ist chelatisierend an ein Zentralatom gebunden.^[72–77] Sogenannte CpPC- bzw. CpPN-Komplexe² weisen einen η^5, η^1 -Koordinationsmodus auf und die daraus resultierende konformative Spannung des gebildeten Rings gilt als typisches Charakteristika für *Constrained-Geometry*-Komplexe. Ausgehend von den prototypischen *Constrained-Geometry*-Komplexen mit CpSiN-Strukturmotiv **A** (Abbildung 5) wurden im eigenen Arbeitskreis verschiedene neue Ligandenkonzepte **B, C** entwickelt. Die Ligandensysteme weisen einen gewissen Verwandtschaftsgrad zum CpSiN-Strukturmotiv **A** auf.

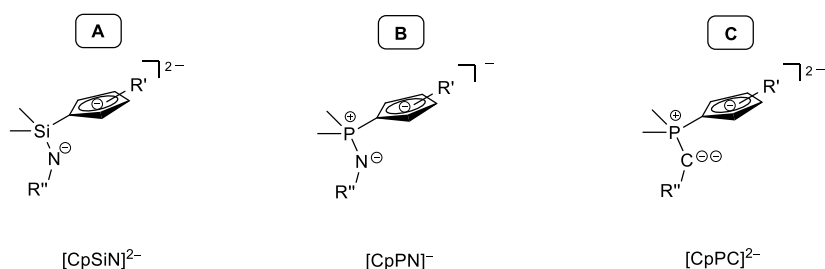


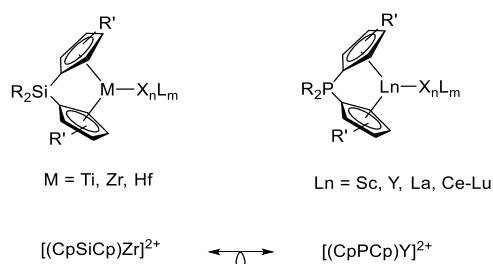
Abbildung 5: In der eigenen Arbeitsgruppe entwickelte Ligandensysteme (**B, C**) zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen im Vergleich zum prototypischen CpSiN-Ligandensystem (**A**).

² CpPC steht für das Strukturmotiv eines Cyclopentadienylidenphosphorans, CpPN für das eines Cyclopentadienylidenaminophosphorans.

Die monoanionische CpPN- und die dianionische CpPC-Einheit sind isolobal zur etablierten dianionischen CpSiN-Einheit (Abbildung 5). R'' entspricht beispielsweise Adamantyl-, 2,6-Di-*iso*-propyl-phenyl- oder *tert*-Butyl-Substituenten bei CpPN-Ligandensystemen, wodurch diese ein hohes Elektronendonormögen der chelatisierenden Funktion aufweisen. Dies kann unter anderem auf zwitterionische Grenzstrukturen zurückgeführt werden. Aufgrund des ähnlichen Kovalenzradius von Silicium und Phosphor war der Ersatz äußerst naheliegend. Es wurde angenommen, dass der für die Katalyse bedeutende Bisswinkel keine signifikanten Veränderungen erfahren sollte. Durch die Substitution der Cp-Einheit gegen ein monoanionisches NR-Fragment beim CpPN-Ligandensystem, wird der Diiminophosphinat-Ligand erhalten, dessen Koordinationschemie im zweiten Kapitel dieser Arbeit beschrieben wird. Im Folgenden wird der Fokus auf das CpPC-Ligandensystem gelegt.

1.2 Bis(cyclopentadienyl)substituierte Ligandensysteme für *ansa*-Metalloene

Ansa-Metalloene weisen eine Brückenfunktion auf, durch die eine chelatartige Verknüpfung zweier η^5 -koordinierender Cyclopentadienyl-Einheiten realisiert wird. Die Koordinationssphäre des Metallzentrums ist im Vergleich zu unverbrückten Systemen in der Regel verzerrt. Dadurch wird die sterische Abschirmung des Metallzentrums verringert, womit die Zugänglichkeit zum Zentralatom deutlich verbessert wird.^[25] Diese Verbindungen werden als sogenannte *single-site-catalysts* in der Katalyse eingesetzt. Siliciumverbrückte *ansa*-Metalloene der vierten Gruppe dominieren bisher in der stereoselektiven Polymerisationskatalyse von Propen und höheren α -Olefinen.^[78] Aufgrund der isolobalen Verwandtschaft zu phosphorverbrückten *ansa*-Metalloenen der Seltenerdmetalle wird von diesen Komplexen ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Aktivität erwartet (Schema 2).



Schema 2: Oben: Siliciumverbrückte *ansa*-Metalloene der Gruppe 4 (rechts) und phosphorverbrückte *ansa*-Metalloene der Seltenerdmetalle. X: anionischer Ligand, L: Neutralligand, R: Alkyl oder Aryl, R': Substituenten an der Cp-Einheit. Unten: Beispiel von isolobalen Fragmenten der gezeigten *ansa*-Metalloene.

1.3 Phosphorylide

Die Verbindungsklasse der Ylide^[79] findet erste Erwähnung in Schriften von STAUDINGER aus den 1920er Jahren.^[80] Aufbauend auf die grundlegenden Arbeiten von WITTIG^[81,82] entwickelte sich die Koordinationschemie der repräsentativen Phosphorylide als meist untersuchte Ylid-Klasse in der Organometallchemie.^[83] Diese speziellen Phosphor(V)-Verbindungen können durch zwei mesomere Grenzformeln beschrieben werden (Schema 3). Zum einen beschreibt die Ylen-Form die Phosphorane als neutrale Verbindungen und zeichnet sich durch eine $R_3P=CR'_2$ -„Doppelbindung“ aus. Zum anderen liegt die Ylid-Form als zwitterionisches $R_3P^+-C^--R'_2$ -Fragment vor. Mithilfe des Effekts der negativen Hyperkonjugation lässt sich die Bindungssituation beschreiben. Im Detail bedeutet dies, dass aus dem besetzten p-Orbital des ylidischen Kohlenstoffatoms Elektronendichte in die unbesetzten σ^* -Orbitale der P-R-Bindungen doniert wird. Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffatom erlaubt eine Klassifizierung der Ylide als phosphanstabilisierte Carbene.^[84] Aufgrund der hohen Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoffatom eignen sich Phosphorylide als Liganden in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen.^[85] Sie dienen als σ -Donorliganden und besitzen eine intrinsische α -zwitterionische Grenzform.

Die Koordinationschemie von neutralen und deprotonierten Phosphoryliden wurde ausgiebig untersucht und zur detaillierten Beschreibung sei auf einige Übersichtsartikel verwiesen.^[86–89] Die Koordinationsmodi von Phosphoryliden sind vielfältig (Abbildung 6). Neutrale Phosphorylide sind in der Lage zwitterionische Addukte (**A**) zu bilden, was für eine Vielzahl von Metallen beobachtet wurde.^[85] Für monoanionische Ylide werden drei Koordinationsmodi beschrieben. Beispielsweise konnte für Ruthenium^[90,91] und Uran^[92,93] eine monodendate Koordination (**B**), für ausgewählte Seltenerdmetalle^[94,95] und einige Übergangsmetalle wie Cobalt^[96] und Nickel^[97] eine chelatisierende Koordination beobachtet werden (**C**). In Ausnahmefällen, wie beispielsweise bei Uran oder Gold wurde auch ein verbrückender Koordinationsmodus realisiert (**D**).^[98,99]

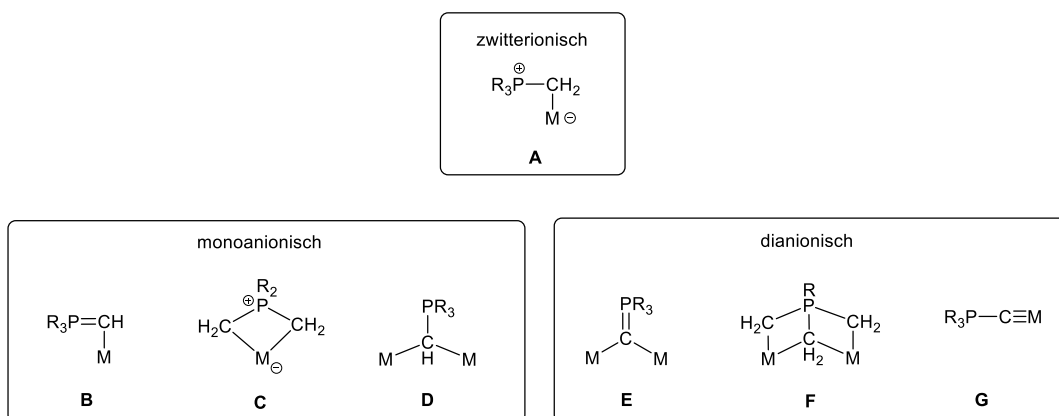


Abbildung 6: Koordinationsmodi von Phosphoryliden.

Darüber hinaus wurden verschiedene Koordinationsmodi dianionischer Phosphorylide beschrieben, wie beispielsweise ebenfalls eine verbrückende Koordination^[100,101] (**E**) oder Verbindungen (**F**) bei denen es sich im Allgemeinen um Phosphorane mit mehreren aciden ylidischen Koordinationsstellen handelt.^[102,103] Refraktärmetalle wie Tantal^[104] oder Wolfram^[105], die Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen ausbilden können, wurden in Komplexen mit monodentaten dianionischen Liganden beschrieben (**G**).

1.4 Cyclopentadienylidenphosphorane

Erste Synthesen von cyclopentadienylsubstituierten Phosphoryliden, welche als Cp-Synthon eine Fluorenyliden-Einheit aufweisen, wurden bereits 1947 und 1953 beschrieben. Deren Koordinationschemie wurde jedoch nicht näher betrachtet (Abbildung 7).

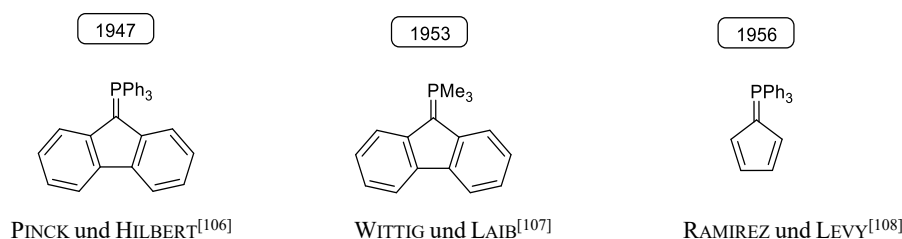
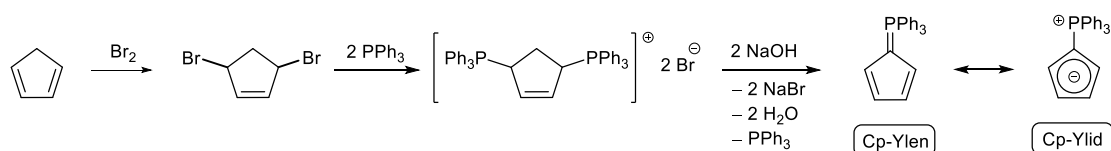


Abbildung 7: Erste Beispiele von Cyclopentadienylidenphosphoranen.

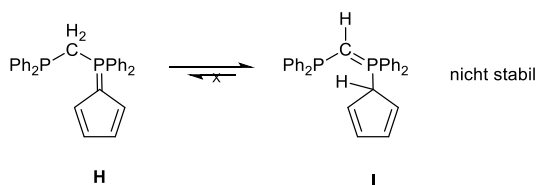
Im Jahre 1956 wurde das sogenannte RAMIREZ-Ylid^[108] erstmalig dargestellt. Die Synthese verläuft derart, dass zunächst Cyclopentadien bromiert und anschließend mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin zu einem Bis(phosphonium)dibromid umgesetzt wird (Schema 3). Bei der anschließenden wässrigen Aufarbeitung unter alkalischen Bedingungen werden Natriumbromid und ein Äquivalent Triphenylphosphin eliminiert. Aufgrund der Ladungsdelokalisierung im Cp-Ring ist das RAMIREZ-Ylid unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff, weist jedoch eine schlechte Löslichkeit und geringe Reaktivität auf.



Schema 3: Synthese des RAMIREZ-Ylids mit Darstellung der mesomeren Ylen- und Ylid-Grenzformel.^[109]

So blieb auch die Koordinationschemie des RAMIREZ-Ylids eine zeitlang unbeachtet, obwohl durch die Formulierung der ylidischen Grenzstruktur die Ähnlichkeit zum monoanionischen Cp-Liganden

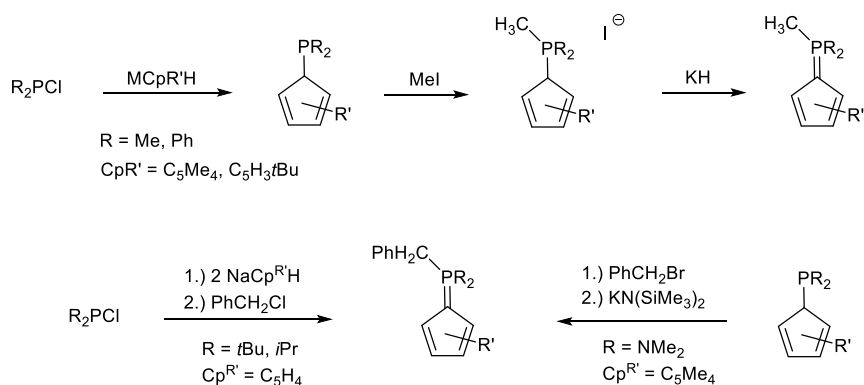
ersichtlich war. Variationsmöglichkeiten der sterischen und elektronischen Eigenschaften der cyclopentadienylsubstituierten Phosphorylide ermöglichen den Zugang zu Verbindungen, die für katalytische Reaktionen geeignet sein sollten. Das Fehlen allgemeiner Synthesemethoden zur Variation der Substituenten, wie beispielsweise durch Verwendung von gemischt-substituierten Phosphinen, rückte die Chemie der cyclopentadienylsubstituierten Phosphorylide in den Hintergrund. SCHMIDBAUR *et al.* versuchten beispielsweise die Route auf bifunktionelle Ylide zu übertragen, die als chelatisierende Liganden fungieren sollten. Dafür ersetzten sie im zweiten Schritt Triphenylphosphin durch Bis(diphenylphosphino)methan (dppm). Sie erhielten jedoch als Hauptprodukt die tautomere Form **I** des gewünschten Produkts **H** (Schema 4), die sich als thermisch instabil erwies und über eine DIELS-ALDER-Reaktion zu unerwünschten Folgeprodukten reagierte.^[110]



Schema 4: Beobachtete Tautomerisierung des bifunktionellen Ylids **H** von SCHMIDBAUR *et al.* im Jahre 1982.^[110]

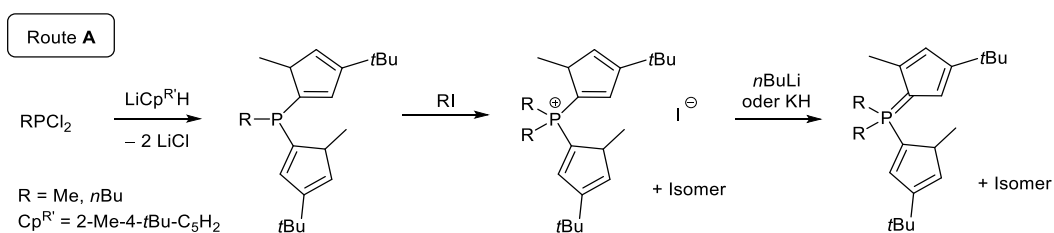
Bei der Verwendung von Bis(diphenylphosphino)ethan konnten nur Ausbeuten des Ylids von 14% erreicht werden, weswegen die Reaktion nicht weiterverfolgt wurde. Ausgehend von 9-Bromfluoren konnte letztlich eine Reihe von Verbindungen mit unterschiedlich langen CH₂-Ketten als Verbrückung zwischen den beiden Phosphoratomen synthetisiert werden, die in der Koordinationschemie mit Metallen der Gruppe 6 untersucht wurden.^[110,111]

Den größten Fortschritt lieferten MATHEY und LAMPIN, welche die Ylid-Synthese derart optimierten, dass ein Phenylrest durch einen Methylrest substituiert werden konnte.^[112] Ausgehend von Thalliumcyclopentadienid wurde durch Umsetzung mit Diphenylphosphinchlorid das cyclopentadienylsubstituierte Phosphin Ph₂PCp erhalten. Die Quaternisierung mit Methyljodid und anschließende Dehydrohalogenierung mit *n*Butyllithium führte zum gemischt-substituierten Ylid H₃C-PPh₂-Cp^H, welches deutlich bessere Lösungseigenschaften als das RAMIREZ-Ylid aufwies. Weitere Syntheseoptimierungen erfolgten sowohl von BROWNIE *et al.* als auch von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER.^[74] So gelang es die toxische Thalliumverbindung durch Natriumcyclopentadienid zu ersetzen.^[72] Im Zuge dessen wurde eine allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit mindestens einer Methylgruppe entwickelt (Schema 5, oben). Eine weitere Modifikation der Synthese realisierte zudem das Einbringen von beispielsweise Benzyl-Substituenten (Schema 5, unten).^[73,74,77]



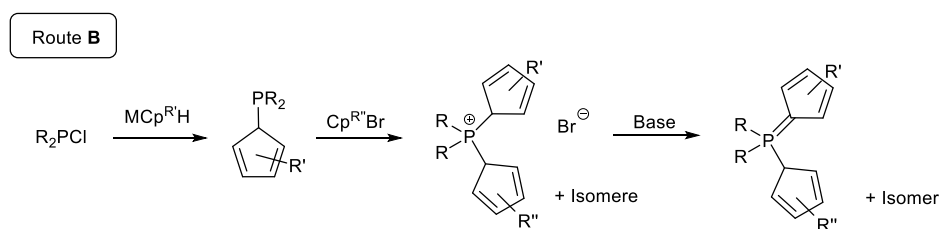
Scheme 5: Oben: Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit mindestens einer Methylgruppe.^[73,74] Unten: Modifikation der Synthese zur Einführung eines Benzyl-Substituenten.^[77,113]

BRINTZINGER *et al.* entwickelten im Jahre 1998 Cyclopentadienylidenphosphorane, die über eine zweite Cp-Einheit als Donorfunktion verfügen und als Ausgangsverbindungen für phosphorverbrückte *ansa*-Metallocene dienen.^[114] Dabei wird im Allgemeinen von dihalogenierten Phosphinen ausgegangen, die mit einem nukleophilen Alkalicyclopentadienid umgesetzt werden. Über anschließende Quaternisierung und Dehydrohalogenierung wird der Ligand in seiner protonierten Form erhalten (Schema 6, Route A).



Scheme 6: Etablierte Syntheseroute von Brintzinger *et al.* zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit Cp-Donorfunktionalität.^[114]

RUFANOV etablierte eine weitere Route B, bei welcher monohalogenierte Phosphine mit Alkalicyclopentadieniden umgesetzt werden (Schema 7).^[115]



Scheme 7: Von RUFANOV etablierte Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit Cp-Donorfunktionalität.^[115]

Der Unterschied bei Route **B** besteht darin, dass die Quaternisierung mit einem bromierten Cp-Derivat erfolgt, welches als Elektrophil fungiert. Abschließend wird mit einer Base des Typs $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) dehydrohalogeniert. RUFANOV und BÖTTGER synthetisierten über die beiden vorgestellten Routen ein breites Spektrum an neuen oder bis *dato* noch nicht isolierten Neutralverbindungen. Diese wurden erstmalig in der Koordinationschemie der Seltenerdmetalle untersucht. Eine Auswahl ist in Abbildung 8 gezeigt.

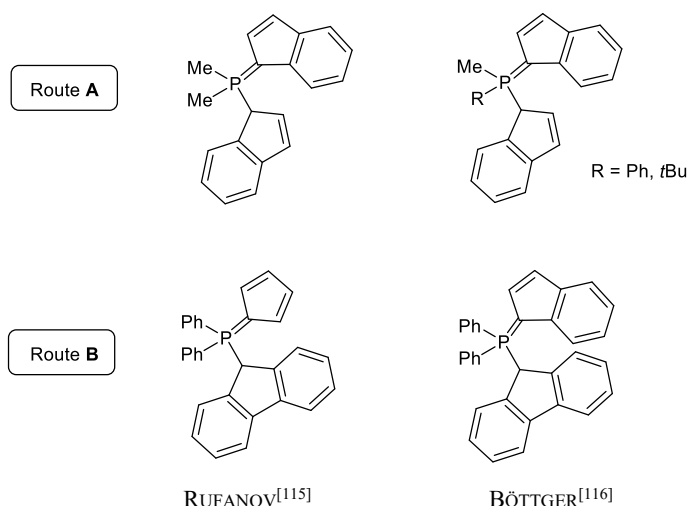


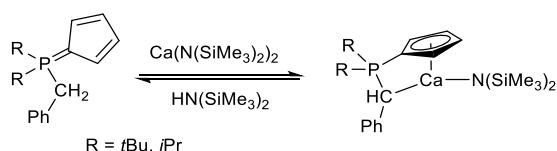
Abbildung 8: Auswahl der von RUFANOV^[115] und BÖTTGER^[116] nach Route **A** und **B** synthetisierter Ausgangsverbindungen zur Darstellung von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen.

1.5 Metallierte Cyclopentadienylidenphosphorane

Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele von metallierten Cyclopentadienylidenphosphoranen diskutiert. Dabei werden insbesondere Beispiele von Erdalkali- und Seltenerdmetallen sowie Verbindungen des Zirkoniums gezeigt, wobei letztere industriell in katalytischen Anwendungen^[78] zum Einsatz kommen.

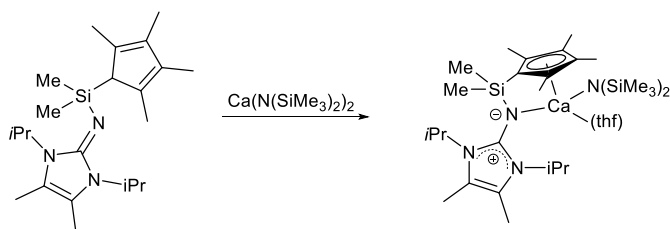
1.5.1 Komplexe der Erdalkalimetalle

Erste Untersuchungen zu Erdalkalimetall-Verbindungen auf Basis von CpPC-Ligandensystemen wurden im Arbeitskreis SUNDERMEYER durchgeführt. Verschiedene Calcium-Komplexe wurden NMR-spektroskopisch identifiziert.^[113] Aufgrund eines sich einstellenden thermodynamischen Gleichgewichts konnten diese jedoch nicht isoliert werden (Schema 8).



Schema 8: NMR-spektroskopisch nachgewiesener CpPC-Komplex des Calciums.^[113]

In der Literatur wurde ein *Constrained-Geometry*-Komplex des Calciums von TAMM *et al.* beschrieben.^[117] Dabei handelt es sich um das prototypische CpSiN-Ligandensystem, welches erstmalig mit $Ca(N(SiMe_3)_2)_2$ zu dem entsprechenden Komplex umgesetzt werden konnte (Schema 9). Dieser wurde unter anderem strukturell charakterisiert.



Schema 9: In der Literatur beschriebener Erdalkalimetall-Komplex mit einem *Constrained-Geometry*-Strukturmotiv.^[117]

HANUSA *et al.* berichteten über einen Calcium-Monoamido-Komplex, welcher ebenfalls strukturell charakterisiert wurde (Abbildung 9, A). Das Ligandenrückgrat wies einen ausreichenden sterischen Anspruch auf, um einen mononuklearen, heteroleptischen Komplex zu stabilisieren.^[118]

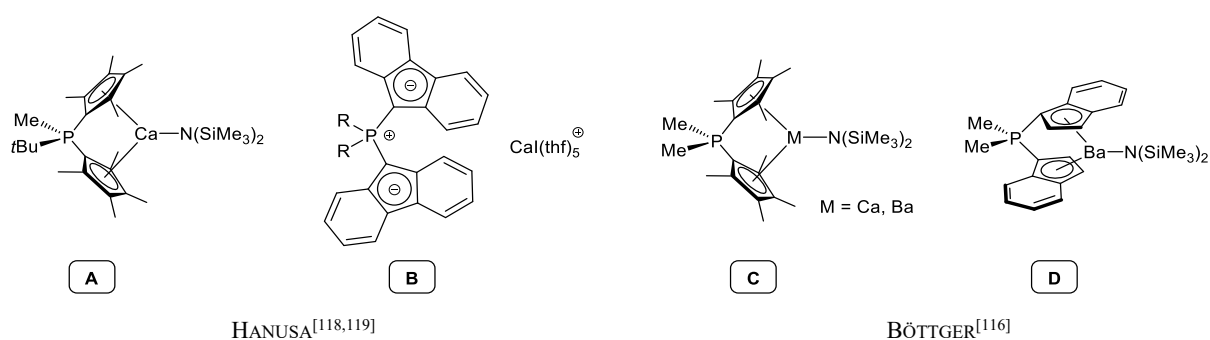


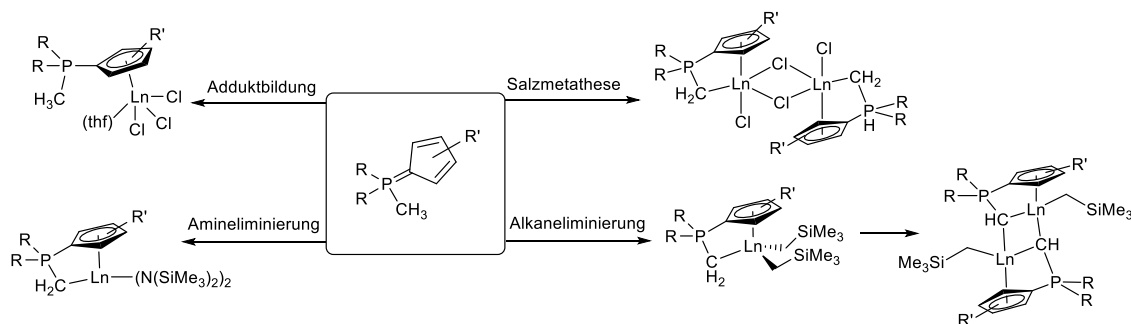
Abbildung 9: Ausgewählte Erdalkalimetall-Verbindungen auf Basis von bis(cyclopentadienyl)substituierten Ligandensystemen.

Versuche, Erdalkalimetallkomplexe des bis(fluorenyl)substituierten Analogons in THF herzustellen, führten jedoch nicht zu einer Koordination des Calciumatoms. Das Calciumatom wurde hingegen von fünf Molekülen THF koordiniert, was zu einem solvens-separierten

Kontaktionenpaar führte (Abbildung 9, **B**).^[119] Erklärt wurde diese Beobachtung mit der geringeren Basizität der Fluorenyl- gegenüber der Cp-Substituenten. BÖTTGER konnte im Rahmen seiner Dissertation mononukleare, heteroleptische Erdalkalimetall-Komplexe darstellen (Abbildung 9, **C, D**). Auf Basis des permethylierten Ligandensystem wurde zusätzlich ein homoleptischer Barium-Komplex erhalten, der aufgrund des hohen sterischen Anspruchs keine vierfache η^5 -Koordination realisieren konnte.

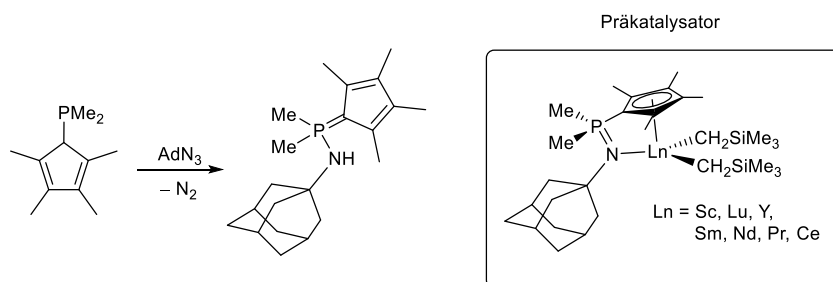
1.5.2 Komplexe der Seltenerdmetalle

In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wurde bislang eine Vielzahl an Seltenerdmetall-Komplexen, basierend auf verschiedensten Cyclopentadienylidenphosphoranen, realisiert. HILLESHEIM erhielt beispielsweise zwitterionische Halbsandwich-Komplexe, die aufgrund unkontrollierbarer Folgereaktionen schwer zu isolieren waren.^[74] Eine strukturelle Bestimmung war trotzdem erfolgreich, wobei eine η^5 -Koordination der Cp-Einheit festgestellt werden konnte. Über Eliminierungsreaktionen waren weitere Komplexe zugänglich, wobei die Dialkyl-Komplexe unter erneuter Alkaneliminierung zu Phosphoniumalkyliden-Komplexen weiterreagierten.



Schema 10: Ausgewählte Beispiele der von HILLESHEIM dargestellten CpPC-Komplexen der Seltenerdmetalle. R = Me, Ph; Cp^{R'} = C₅Me₄, C₅H₃tBu, Ln = Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm.

HANGALY entwickelte in ihrer Dissertation,^[76] basierend auf Arbeiten von PETROV^[72] unter anderem Präkatalysatoren für die Hydroaminierung, wobei substituierte gesättigte *N*-Heterozyklen dargestellt werden.^[120] Die synthetisierten, Dialkyl-Komplexe basierten auf dem CpPN-Ligandensystem, wobei die Liganden in ihrer protonierten Form über die STAUDINGER-Reaktion erhalten wurden (Schema 11).



Schema 11: STAUDINGER-Reaktion zur Darstellung von Cyclopentadienylidenaminophosphoranen. Umrandet: Untersuchte Präkatalysatoren für Hydroaminierungsreaktionen.^[76]

Die bis *dato* unbekannten phosphorverbrückten *ansa*-Metalloccene der Seltenerdmetalle wurden in den letzten Jahren von RUFANOV und BÖTTGER untersucht. Dabei konnte auch erstmalig ein phosphorverbrücktes *ansa*-Metalloccen eines dreiwertigen Seltenerdmetalls strukturell charakterisiert werden. Das Yttriumatom wird jeweils in einem η^5 -Modus von den Cp-Einheiten koordiniert (Abbildung 10, links) und die Verbindung weist eine thermische Instabilität auf. Ein weiterer Dialkyl-Yttrium-Komplex reagierte bei Raumtemperatur unter Eliminierung von SiMe_4 selektiv zu einer dimeren Spezies (Abbildung 10, rechts).

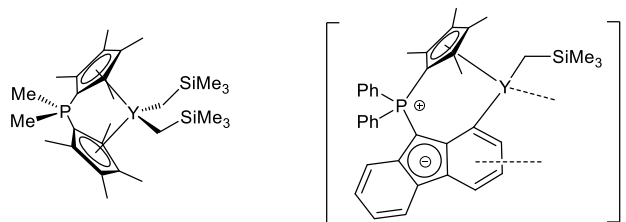


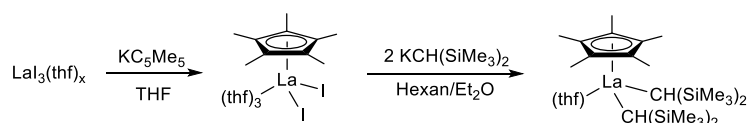
Abbildung 10: Strukturell charakterisierte Yttrium-Komplexe von BÖTTGER.^[116]

Dabei findet eine CH-Aktivierung am sechsgliedrigen Ring der Fluorenyliden-Einheit statt, was zu einer intramolekularen Deprotonierung führt. Innerhalb der dimeren Spezies weist jedes Yttriumatom eine σ -Bindung zur Fluorenyliden-Einheit sowie einer CH_2SiMe_3 -Gruppe auf. Zudem ist das Yttriumatom von der Cp-Einheit η^5 -koordiniert, während ein annellierter Benzolring einer Fluorenyliden-Einheit in einem η^6 -Modus koordiniert.

1.5.3 Dialkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle

Eine der wichtigsten Funktionalitäten in der Katalysechemie von Seltenerdmetall-Verbindungen ist die Metall-Alkyl- σ -Bindung, deren Stabilisierung noch immer eine große Herausforderung darstellt. In den letzten Jahrzehnten wurden jedoch beeindruckende Fortschritte im Design und der Synthese neuer Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexe erreicht.^[23,121,122] Dies liegt vor allem in ihrer

spezifischen Reaktivität und der Fähigkeit, verschiedene thermodynamisch ungünstige Reaktionen wie beispielsweise CH-Bindungsaktivierungen^[123–126] oder Alkanfunktionalisierungen^[127] einzugehen, begründet. Neben der hohen Reaktivität bei stöchiometrischen Reaktionen zeigten Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexe in der Katalyse ein großes Potential für eine Vielzahl von Reaktionen ungesättigter Substrate, wie beispielsweise Polymerisationen^[128–131], Hydrierungen^[20,26], Hydrosilylierungen^[19] und Hydroaminierungen^[132,133]. Monoalkyl-Seltenerdmetall-Komplexe standen dabei im Vordergrund, während Dialkyl-Verbindungen nahezu unerforscht blieben. Die Instabilität und die Schwierigkeiten bei der Synthese und Isolierung erschwerte die Zugänglichkeit. Erst nachdem Halbsandwich-Komplexe des Typs $[\text{La}\{\text{C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_n]$ ($n = 0,1$) von SCHAUVERIEN *et al.* im Jahr 1989 strukturell charakterisiert wurden, wuchs das Interesse an der Darstellung der Dialkyl-Spezies (Schema 12).^[134] Im Allgemeinen werden zwei verschiedene Syntheserouten erfolgreich verwendet. Die erste Route erfolgt über eine Alkaneliminierungsreaktion ausgehend von LnR_3 mit einem Äquivalent des Liganden in seiner protonierten Form LH.^[135] Die zweite Route basiert auf den Alkylierungsreaktionen der Dihalogen-Verbindungen LLnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit geeigneten Alkylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen.^[134]



Schema 12: Synthese des Halbsandwich-Komplexes $[\text{La}\{\text{C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$ nach SCHAUVERIEN *et al.*.

In einem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2017 von TRIFONOV wird detailliert über die Entwicklung der Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexe berichtet, sowohl auf Basis von Cyclopentadienyl-Liganden, als auch beispielsweise von Amindinat- und Guanidinat-Liganden.^[121] Aufgrund des großen Ionenradius^[4] und der hohen LEWIS-Acidität der Seltenerdmetall-Kationen spielen die Koordinationszahl und die sterische Hinderung am Metallzentrum eine entscheidende Rolle bei der Kontrolle ihrer Stabilität und chemischen Reaktivität. Die Feinabstimmung der Eigenschaften der koordinierenden Liganden trägt deshalb entscheidend für die Verbesserung der katalytischen Systeme bei. Da die Metall-Liganden-Wechselwirkungen der elektropositiven Seltenerdmetalle überwiegend ionischen Charakter aufweisen, sollten die Liganden stabile Anionen bilden können. Deshalb haben sich Cyclopentadienyl-Liganden in der Chemie der Seltenerdmetalle etabliert. Die Relevanz von Seltenerdmetall-Dialkyl-Komplexen für die Synthese von kationischen Monoalkyl-Spezies,^[136,137] die als effiziente Präkatalysatoren der Homo- und Copolymerisation von Olefinen und Dienen gelten, gab der Entwicklung dieses Arbeitsgebiets einen besonderen Impuls.^[128–131] Bei den etabliertesten Routen für die Synthese der kationischen Spezies wird entweder eine Alkyl-

Gruppe des dialkylierten Komplexes mittels starker LEWIS-Basen wie BR_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_6$) oder dem Trityl-Kation $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ abstrahiert oder durch Protolyse der Ln-C -Bindung mittels schwacher BRØNSTED-Säuren $[\text{HNR}_3]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$). Das erste Beispiel einer kationischen Spezies ist der Lanthan-Komplex $[\text{La}\{\text{C}_5\text{Me}_4\}\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{BPh}_4]$, welcher durch Reaktion von $[\text{La}\{\text{C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})]$ (Schema 12) mit $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$ dargestellt wurde.^[138] Mittlerweile sind zahlreiche kationische Spezies bekannt, die als solvens-separiertes Ionenpaar^[135] oder Kontaktionenpaar^[139,140] vorliegen können (Abbildung 11).

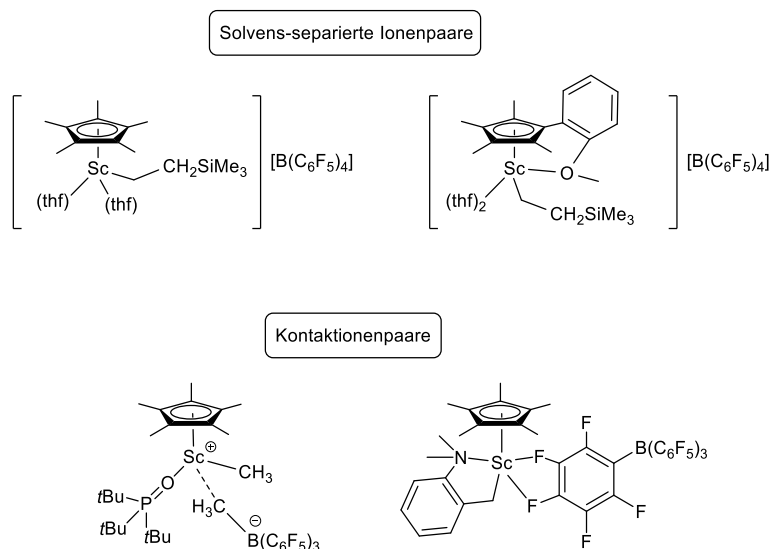


Abbildung 11: Ausgewählte Beispiele kationischer Spezies, die als solvens-separiertes Ionenpaar oder als Kontaktionenpaar vorliegen.^[135,139,140]

In der Regel wird die katalytisch aktive Spezies in den Polymerisationsreaktionen durch Reaktion der kationischen Komplexe mit Aluminiumorganen wie beispielsweise $\text{Al}i\text{Pr}_3$ generiert. Dabei wird vermutet, dass sich ein bimetallischer zweikerniger μ -alkylverbrückter Komplex bildet, die im Einzelfall NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.^[76,141,142]

Katalysatorsysteme mit Seltenerdmetall-Alkyl-Komplexen haben schon häufig ihr Potential in der Darstellung von Polyisopren unter Beweis gestellt.^[135,143] Dabei können Polymere mit hoher 1,4-cis- oder 1,4-trans-Selektivität erhalten werden.^[144,145] Weiterhin wurde auch isotaktisches 3,4-Polyisopren in hoher Reinheit dargestellt, welches eine wichtige Komponente in Hochleistungselastomeren darstellt.^[143] CUI *et al.* untersuchten beispielsweise die katalytische Aktivität in der Isoprenpolymerisation von Dialkyl-Komplexen mit Indenyl- und Fluorenyl-Liganden die zusätzliche Donor-Carben-Gruppen aufweisen (Abbildung 12).^[146,147] Die Dreikomponentensysteme $[\text{Ln}]/\text{AlEt}_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (Verhältnis 1:1:1) erwiesen sich in der Lage, Isopren in einem breiten Temperaturbereich (25-80 °C) und mit unterschiedlichen Aktivitäten zu polymerisieren. Vollständige Umwandlungen wurden nur für Fluorenyl-Komplexe erreicht, während die

Indenylanaloga geringere Aktivitäten zeigten. In der eigenen Arbeitsgruppe konnten ebenfalls dialkylsubstituierte Seltenerdmetall-Komplexe ihr Potential in der Polymerisation von Isopren aufzeigen (Abbildung 12).

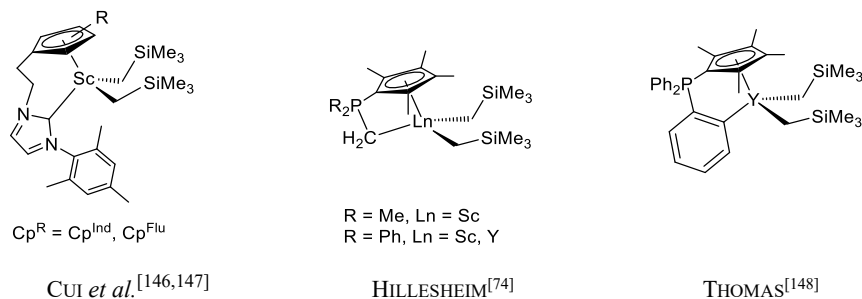
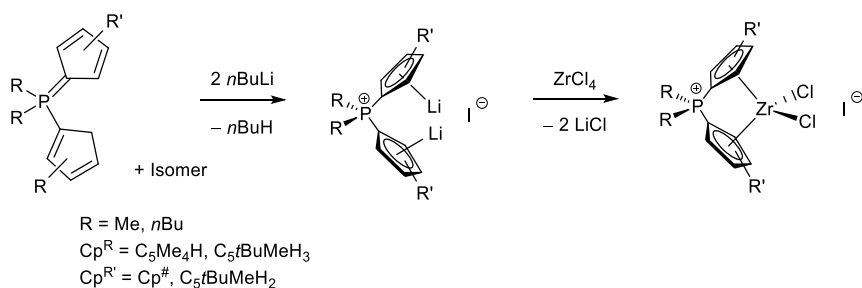


Abbildung 12: Ausgewählte Beispiele von Seltenerdmetall-Dialkyl-Komplexen, die in der Polymerisation von Isopren eingesetzt wurden.^[74,146–148]

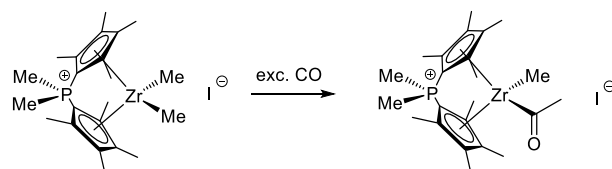
1.5.4 Komplexe des Zirkoniums

Nachdem HOLY *et al.*^[149] die erhaltenen Lewis-Säure-Base-Addukte der Reaktion des RAMIREZ-Ylids mit den Tetrahalogeniden der Gruppe 4 nur unzureichend charakterisieren konnten, gelang es BRINTZINGER *et al.*^[114] und später PARKIN *et al.*^[150] die Koordinationschemie der phosphorverbrückten bis(cyclopentadienyl)substituierten Ligandensysteme mit Metallen der vierten Gruppe zu untersuchen (Schema 13).



Schema 13: Synthese von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen des Zirkoniums.^[114,150]

Über eine Methylierungsreaktion mit MeMgI gelang es PARKIN *et al.* das Dimethyl-Derivat des Zirkonium-Komplexes darzustellen. Dieser konnte über eine Insertionsreaktion von CO zu einem Acyl-Komplex umgesetzt werden, der jedoch aufgrund von Zersetzungsreaktionen in Lösung nicht isoliert wurde (Schema 14).^[150]



Schema 14: Insertionsreaktion von CO zur Darstellung eines Acyl-Komplexes.^[150]

In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wurde eine Syntheseroute zur Darstellung von CpPC-Dialkyl-Komplexen des Zirkoniums erarbeitet. Mittels einer Kombination aus Salz- und Alkaneliminierung konnten dianionische Zirkonium-Komplexe erhalten werden, bei denen der CpPC-Ligand chelatisierend an das Zirkoniumatom koordiniert.^[73] Daneben gelang es SCHRÖDER, das volle Potential der aciden phosphorgebundenen Methylgruppe auszuschöpfen. Er konnte im Rahmen seiner Dissertation noch drei weitere Koordinationsmodi der CpPC-Liganden verwirklichen (Abbildung 13).^[77,151]

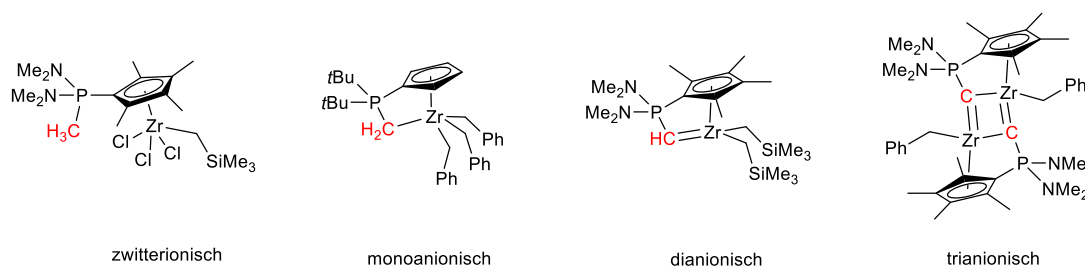


Abbildung 13: Von SCHRÖDER aufgezeigte Koordinationsmodi des zwitterionischen sowie der anionischen CpPC-Liganden, welche durch schrittweise Deprotonierung realisiert wurden.^[77]

Der di- sowie der trianionische CpPC-Ligand wiesen eine *constrained-geometry*-artige Chelatkoordination auf. Reaktivitätsstudien an Alkyl-Verbindungen, wie beispielsweise Insertionsreaktionen von Carbodiimiden zeigten, dass die Insertion des Elektrophils in die Zirkonium-Kohlenstoffbindung der Phosphoniumalkylidenfunktion erfolgte und diese somit eine höhere Reaktivität als die Zirkonium-Alkylbindung aufwies.

Die bekanntesten *ansa*-Metallocene mit Zirkonium als Zentralatom unterscheiden sich durch die Verbrückung der jeweiligen Cp-Einheiten. Von KAMINSKY *et al.* wurde der Zirkonium-Komplex $[\text{Zr}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{Cp}^{\text{Ind}})_2\}\text{Cl}_2]$ mit einer Ethylenbrücke synthetisiert, während von EWEN *et al.* der methylenverbrückte Zirkonium-Komplex $[\text{Zr}\{\text{CMe}_2(\text{Cp}^{\text{Flu}})_2\}\text{Cl}_2]$ dargestellt wurde.^[152,153] Beide Komplexe fungierten als Präkatalysatoren in der MAO³-induzierten Polymerisation von Propylen und zeigten gute Aktivitäten. Die vielseitigen Möglichkeiten der Verbrückung sind in einem

³ MAO = Methylaluminiumoxan

Übersichtsartikel von SHAPIRO zusammenfasst.^[25] In Abbildung 14 (A-C) werden zweifach silylverbrückte Zirkonium-Komplexe von BERCAW gezeigt, welche in der syndiospezifischen Polymerisation katalytische Anwendung finden.^[154] Die Aktivität der borverbrückten Zirkonium-Komplexe **D** wurde von BRAUNSCHWEIG *et al.* in Polymerisationsreaktionen zu Polyethylen untersucht.^[155]

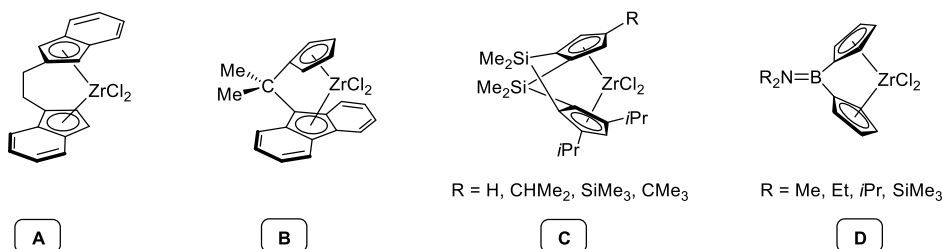
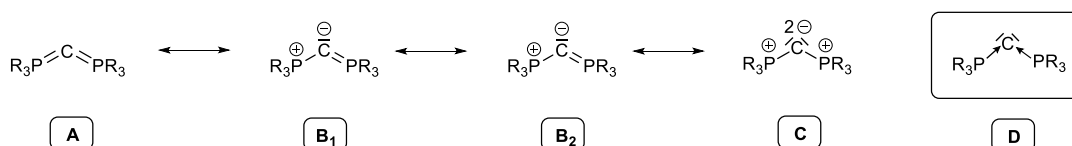


Abbildung 14: Ausgewählte Beispiele von verschiedenverbrückten *ansa*-Metallocenen des Zirkoniums.^[154,155]

1.6 Carbodiphosphorane

Carbodiphosphorane, auch Bis(phosphoranyliden)methane genannt, zeichnen sich durch zwei kumulierte Ylid-Funktionen aus. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der kontrovers diskutierten Bindungssituation gegeben, für detaillierte Information sei auf Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen, die in jüngerer Zeit von PETZ und FRENKING verfasst wurden.^[156–160]

Die Bindungssituation in Carbodiphosphoranen kann mittels der in Schema 15 gezeigten LEWIS-Formeln beschrieben werden.

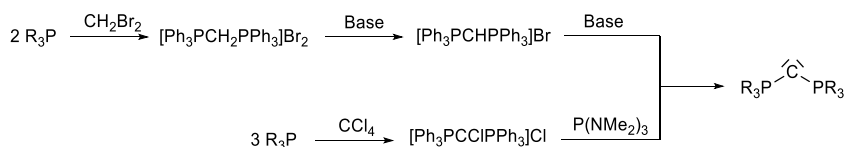


Schema 15: LEWIS-Formeln von Carbodiphosphoranen.

RAMIREZ *et al.* synthetisieren erstmalig das bis heute am meisten untersuchte Hexaphenyl-carbodiphosphoran und stellen fest, dass dieses als zweiwertige Base fungieren kann. Daraufhin formulierten sie einen ersten Strukturvorschlag in Form eines linearen Heterokumulens mit zwei Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen (Schema 15, A).^[161] Weitere mögliche Formulierung wurden in den Folgejahren diskutiert.^[86,162,163] Die Strukturformel **B** weist lediglich eine negative Ladung am Kohlenstoffatom und damit einhergehend eine Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung auf. Zwei formal negative Ladungen am Kohlenstoffatom und je eine positive Formalladung an den Phosphin-Liganden werden mithilfe von Strukturformel **C** realisiert, womit das Carbodiphosphoran

als zwitterionisches Bisylid aufgefasst werden kann. Eine alternative Betrachtung der Bindungssituation mittels zwei freier Elektronenpaare am Kohlenstoffatom, die nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind (Schema 15, **D**) beschrieben als erstes KASKA *et al.* im Jahr 1973, wobei das Kohlenstoffatom in der formalen Oxidationsstufe null vorliegt.^[86] Dies liegt darin begründet, dass die Bisylide der Formel R_3PCPR_3 entgegen der Erwartungen eine gewinkelte Struktur mit PCP-Winkeln von ungefähr 140° aufweisen und als Liganden für Metallatome fungieren können.^[164] Theoretische und experimentelle Untersuchungen von FRENKING *et al.* im Jahr 2006 untermauerten diese Beschreibung, bei der die P-C-Bindung von P-C-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen dominiert wird.^[165] Sie konnten zeigen, dass die freien Elektronenpaare σ - und π -Symmetrie aufweisen. Um eine Abgrenzung zur Verbindungsklasse der Carbene zu haben, wurden der Begriff der Carbene eingeführt.

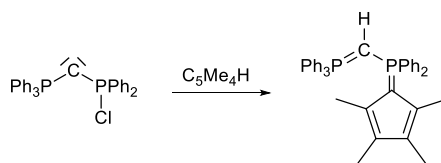
Nach der ersten Synthese des prominenten und als prototypische Verbindung geltende Hexaphenylcarbodiphosphorans wurde eine Vielzahl von Carbodiphosphoranen PR_3CPR_3 mit verschiedenen Substitutionsmustern dargestellt und strukturell charakterisiert.^[158,166] Die gängigsten Zugänge sind in Schema 16 gezeigt. Bei der oben gezeigte Methode findet eine Deprotonierung in Kombination mit einer Redoxreaktion statt. Als Basen können Kalium, Natriumamid oder *n*-Butyllithium verwendet werden.^[163,167,168] Eine weitere Syntheseroute verläuft derart, dass das entsprechende Phosphin mit CCl_4 umgesetzt und anschließend mit $P(NMe_2)_3$ dehalogeniert wird.^[169,170]



Schema 16: Allgemeine Syntheserouten zur Darstellung von Carbodiphosphoranen.

Über die beschriebenen Methoden ist eine große Bandbreite von Carbodiphosphoranen zugänglich. In der Literatur sind zahlreiche Vertreter von aryl^[161]-, alkyl^[167]-, halogen^[171]- und aminosubstituierten^[172,173] Verbindungen dieser Stoffklasse zu finden. Der Zugang zu cyclopentadienylsubstituierten Carbodiphosphoranen ist bisher jedoch noch nicht beschrieben worden. Erste Untersuchungen wurden im eigenen Arbeitskreis durchgeführt, wobei gezeigt werden konnte, dass sich die klassische Methoden zur Darstellung von Carbodiphosphoranen nicht auf cyclopentadienylsubstituierte Derivate übertragen ließen.^[73] Erste Untersuchungen zeigten vielversprechende Ergebnisse der Reaktion eines chloresubstituierten Carbodiphosphorans mit C_5Me_4H , wobei jedoch das Zielprodukt nur in geringen Mengen isoliert werden konnte (Schema

17). Die Schwierigkeit lag bei der Reproduktion des chlosubstituierten Carbo-diphosphorans, dessen optimierte Synthese im Diskussionsteil beschrieben wird.^[171]



Schema 17: Schlüsselschritt zur Einführung einer Cp-Einheit an ein PCP-Grundgerüst.

Eine weitere Klasse stellen die cyclischen Carbodiphosphorane dar, die von SCHMIDBAUR *et al.* beschrieben wurden, sich jedoch als instabile Verbindungen herausstellen. Formal ist das Kohlenstoff(0)atom durch die chelatisierenden Liganden $Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2$ ($n = 2-4$) stabilisiert (Abbildung 15, oben).^[174–177] Weitere Derivate von cyclischen Carbodiphosphoranen, wobei die PCP-Einheit Bestandteil von fünfgliedrigen heterocyclischen Ringen ist, wurde im Jahr 2006 von BACEIREDO *et al.* vorgestellt (Abbildung 15, unten).^[178] Diese CNPCP-Fünfringe weisen aufgrund der sterisch anspruchsvollen Substituenten eine ungewöhnliche Stabilität auf.

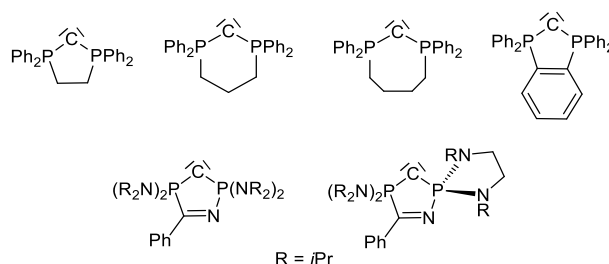


Abbildung 15: Alle bis *dato* bekannten cyclischen Carbodiphosphorane, von den die unten gezeigten fünfgliedrigen CNPCP-Ringe eine ungewöhnliche Stabilität aufweisen.

Im Allgemeinen ist das Reaktionsverhalten der Carbodiphosphorane sehr vielfältig und entspricht den Erwartungen für ein Bisylid. Das Kohlenstoffatom agiert als Nukleophil, wobei Silylierungen und Alkylierungen einfach durchgeführt werden können.^[179] Als Produkte werden monoylidische Phosphoniumsalze erhalten. Generell weisen extreme Nukleophile immer auch gewisse reduktive Eigenschaften auf, was bei Carbodiphosphoranen beispielsweise bei der Reaktion mit elementarem Brom zu beobachten ist.^[161] Eine weitere typische Eigenschaft der Carbodiphosphorane ist ihre ausgeprägte Basizität. Neben der Reaktivität als BRØNSTED- können sie zudem als LEWIS-Base agieren.^[180] Über eine WITTIG-Reaktion werden durch Reaktion mit CO_2 Ketene und Allene erhalten.^[181]

Die Übergangsmetallchemie der Carbodiphosphorane wurde bereits vielfältig in der Literatur diskutiert und die Komplexe können in vier Typen unterteilt werden (Abbildung 16).

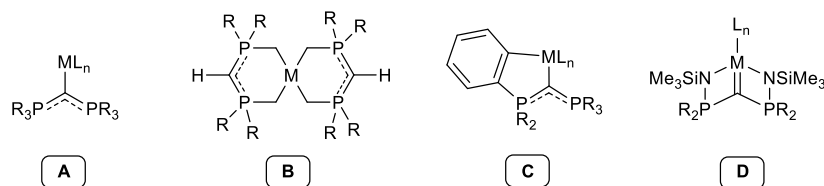


Abbildung 16: Vier Typen von Übergangsmetallkomplexen der Carbodiphosphorane.

Im Fall von Typ **A** doniert das Kohlenstoffatom, welches über Delokalisierung stabilisiert ist, an ein Metall und Komplexe dieser Art sind für zahlreiche Metalle beschrieben worden,^[182] vor allem jedoch mit späten Übergangsmetallen, wie beispielsweise die Münzmetalle.^[180,183,184]

Weisen beide Phosphoratome mindestens einen Substituenten auf, der ein Proton in α -Position besitzt, werden Komplexe des Typs **B** gebildet. Die Liganden bilden in diesem Fall Chelat-Komplexe und sind mit zweiwertigen Übergangsmetallen wie beispielsweise Zink und Cadmium bekannt.^[185]

Bei Typ **C** liegen arylsubstituierte Carbodiphosphoran-Liganden in *ortho*-metallierter Form vor und sind unter anderem für Platin^[186] und Rhodium^[187] bekannt. Die Abstraktion des *ortho*-positionierten Protons erfolgt durch einen Alkyl-Liganden des Präkursors oder durch ein weiteres Äquivalent Carbodiphosphoran.^[186,187] Eine doppelte *ortho*-Metallierung ist ebenfalls beschrieben worden und wurde im eigenen Arbeitskreis von BÖTTGER untersucht.^[116]

Als Pinzetten-Komplex werden die Vertreter des Typs **D** bezeichnet. Neben Komplexen der späten Übergangsmetalle wurden diese Verbindungen auch für frühe Übergangsmetalle und Seltenerdmetalle realisiert. Durch Substitution von Amido-Liganden, die nach dem HSAB-Prinzip mit harten Metallen bevorzugt wechselwirken, wird eine Art Chelat-Komplex erhalten. Es konnten beispielsweise Komplexverbindungen des Yttriums^[188], Samariums^[189] und Metalle der vierten Gruppe^[190] erhalten werden.

2 Zielsetzung

Das Ziel des ersten Kapitels dieser Dissertation war, Cyclopentadienylidenphosphoran-basierte Ligandensysteme als Template für Erdalkali- und Seltenerdmetalle zu untersuchen.

Zunächst lag der Fokus auf Cyclopentadienylidenphosphoranen (CpPC), welche vielfach in einem zwitterionischen oder monoanionischen Koordinationsmodus beschrieben wurden (Abbildung 17). Es konnten bereits einige zwitterionische Halbsandwich-Komplexe und *Constrained-Geometry*-Komplexe der Seltenerdmetalle sowie des Zirkoniums verwirklicht werden. Die Koordination von Erdalkalimetallen wurde bislang nur selten untersucht. Des Weiteren wurden Cyclopentadienylidenphosphorane als monoanionische Liganden in phosphorverbrückten *ansa*-Metalloccenen eingeführt (CpPCp). Das Spektrum von Verbindungen der Erdalkali- und Seltenerdmetalle beider Ligandensysteme sollte im Rahmen dieser Arbeit erweitert werden. Darüber hinaus sollten strukturelle Eigenschaften untersucht werden.

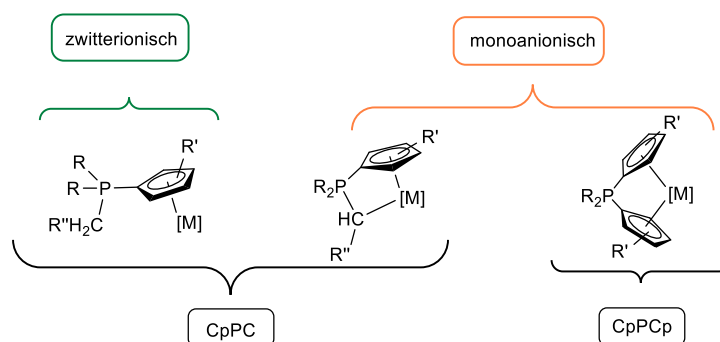


Abbildung 17: Koordinationsmodi von CpPC- und CpPCp-Liganden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Cyclopentadienylidenphosphorane sollten sich im sterischen Anspruch der Cp-Einheiten, der Substituenten am Phosphoratom und der zusätzlichen Donorfunktionalität unterscheiden (Abbildung 18).

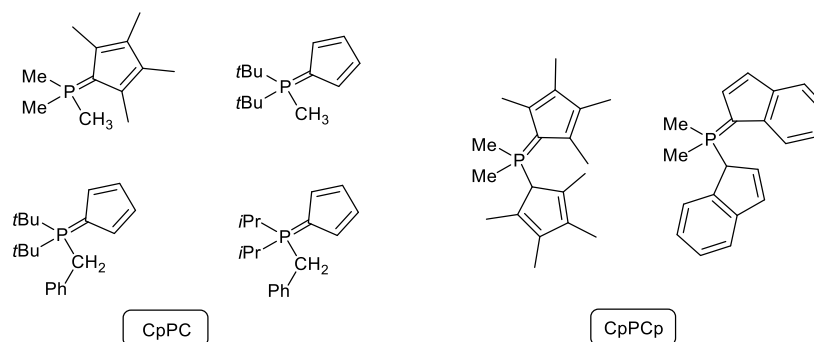
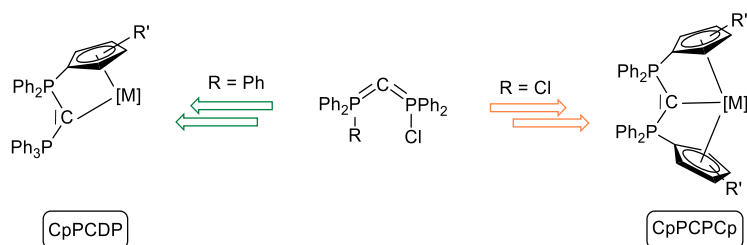


Abbildung 18: In dieser Arbeit untersuchte Cyclopentadienylidenphosphorane.

Durch das Einbringen einer Carbodiphosphoran-Einheit als Donorfunktionalität sollte das Spektrum an Liganden zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen, die ein Kohlenstoffatom als Koordinationsstelle aufweisen, erweitert werden (CpPCDP). Darüber hinaus erfolgten Untersuchungen zum Aufbau eines Ligandensystems, mit dem die Darstellung von carbodiphosphoranverbrückten *ansa*-Metallocenen (CpPCPCp) zugänglich werden sollte (Schema 18).

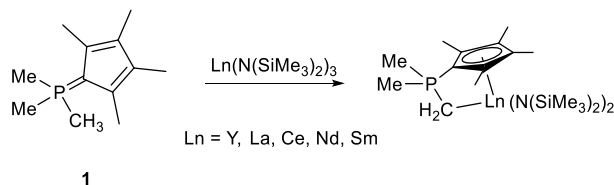


Schema 18: Geplante Zielprodukte mit Carbodiphosphoran-Einheit im Ligandenrückgrat.

3 Diskussion der Ergebnisse⁴

3.1 Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe

Das Design geeigneter Liganden für die Synthese von Komplexen, die vielversprechende Eigenschaften bezüglich ihrer Aktivität in der Polymerisationskatalyse aufweisen, wird seit einigen Jahren im eigenen Arbeitskreis intensiv verfolgt und wurde bereits in der Einleitung beschrieben. So wurden von HILLESHEIM erstmalig Cyclopentadienylidenphosphorane (CpPC) als Bausteine für diylidische CpPC-*Constrained-Geometry*-Komplexe eingesetzt (Schema 19).^[74] In den resultierenden Komplexen stellte die CpPC-Einheit einen bidentaten, monoanionischen Liganden dar, der zum einen über eine Cyclopentadienyl-Einheit⁵ (Cp-Einheit) im η^5 -Modus koordinieren kann und zum anderen über eine Methyleinheit chelatisierend an ein Seltenerdmetallatom binden kann.



Schema 19: Ausgewählte CpPC-*Constrained-Geometry*-Komplexe von HILLESHEIM.^[74]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus der Vielfalt der bisher entwickelten Cyclopentadienylidenphosphorane geschöpft und vier repräsentative Beispiele ausgewählt, die als Template für Erdalkali- und weitere Seltenerdmetalle geeignet sein könnten. So wurde der Fokus auf die in Abbildung 19 gezeigten Phosphorylide gelegt. Diese unterscheiden sich derart, dass der sterische Anspruch an der Cp-Einheit, dem Phosphoratome oder der zweiten Donoreinheit variiert wurde.

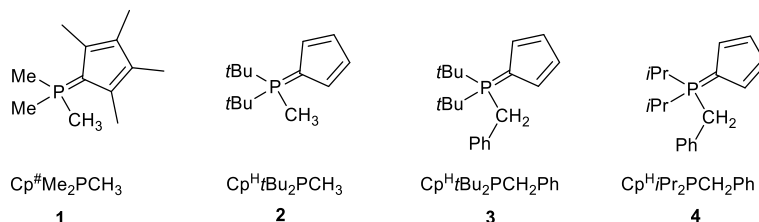


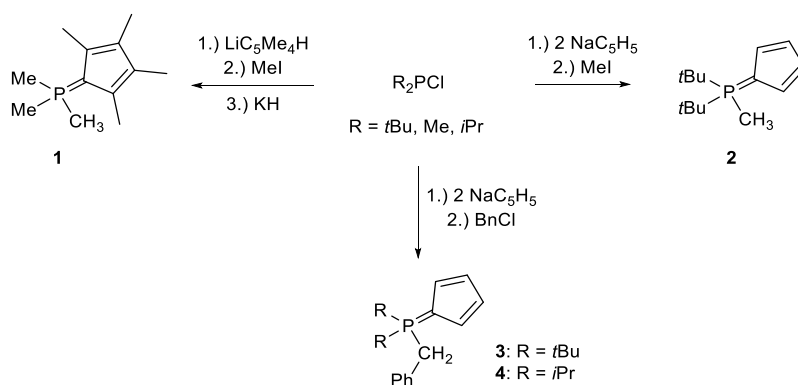
Abbildung 19: In dieser Arbeit untersuchte Phosphorylide.^[74,77,113]

⁴ Der Übersichtlichkeit halber werden in diesem Kapitel Formalladungen nur vereinzelt angegeben.

⁵ Der Begriff Cp-Einheit wird im Folgenden als allgemeine Bezeichnung für ein Cyclopentadienyl-Derivat ($C_5R^1R^2R^3R^4R^5$) verwendet.

Die Syntheseführung basiert auf der von MATHEY und LAMPIN entwickelten Route, bei der im ersten Schritt ein cyclopentadienylsubstituiertes Phosphin ausgehend von Thalliumcyclopentadienid und Diphenylchlorophosphin hergestellt wurde. Eine Quaternisierung mithilfe von Methylidid und anschließender Dehydrohalogenierung führte zum entsprechenden Cyclopentadienylidenphosphoran (s. Einleitung).^[112] In analoger Weise wurde ausgehend von Me_2PCl und $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ das entsprechende cyclopentadienylsubstituierte Phosphin dargestellt, welches mit Methylidid quaternisiert und anschließend mit KH dehydrohalogeniert wurde um **1** zu erhalten (Schema 20).

Bei der Darstellung der Cyclopentadienylidenphosphorane **2-4** wurde durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten NaC_5H_5 die Nukleophilie und die Basizität des Cp-Anions ausgenutzt um selektiv die entsprechenden Phosphinocyclopentadienide darzustellen. Durch anschließende Quaternisierung mittels Methylidid beziehungsweise Benzylchlorid unter gleichzeitiger Metallhalogenid-Eliminierung konnten die Cyclopentadienylidenphosphorane **2-4** in einer Thallium-freien Synthese erhalten werden (Schema 20).^[74,77,113]

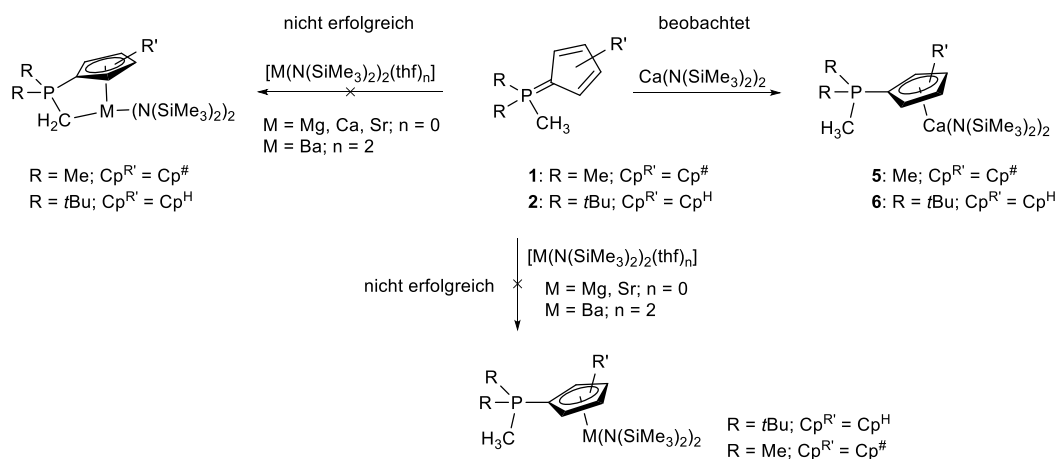


Schema 20: Darstellung der Cyclopentadienylidenphosphorane **1-4**.^[74,77,113]

3.1.1 Untersuchungen zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Erdalkalimetalle

Die Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Erdalkalimetalle ist in der Literatur noch weitgehend unerforscht,^[117] obwohl die Ähnlichkeit der zweiwertigen Seltenerdmetalle zu den Erdalkalimetallen viele Forschergruppen dazu veranlasst hat, erfolgreich eingesetzte Ligandensysteme, die als Template für Seltenerdmetalle (zum Beispiel Yb^{2+}) dienten auch als Template für Ca^{2+} zu untersuchen.^[191,192] In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen detailliert beschrieben. Sie sind nach den eingesetzten Phosphoryliden **1-4** gegliedert.

Die Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Erdalkalimetalle wurde über die Amineliminierungsreaktion untersucht. Dazu wurden Bis(trimethylsilyl)amide ausgewählter Erdalkalimetalle (Magnesium, Calcium und Strontium) mit den entsprechenden Phosphoryliden zur Reaktion gebracht, welche in Schema 21 gezeigt sind.



Schema 21: Links: Versuchte Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Erdalkalimetalle. Rechts: Beobachtete Darstellung von zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen des Calciums. Unten: Versuchte Darstellung von zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen des Magnesiums, Strontiums und Bariums.

3.1.1.1 Komplexierungsreaktionen des Phosphorylids 1

Das sterisch anspruchsvollste Cyclopentadienylidenphosphoran $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PCH}_3$ **1** wurde zusammen mit $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_n]$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) in Toluol aufgenommen. Jedoch wurde mittels einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung kein Umsatz festgestellt, weswegen die Reaktionslösungen zur besseren Löslichkeit mit THF versetzt wurden. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde anhand einer Vielzahl von Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine unselektive Umsetzung des entsprechenden Strontium-Präkursors beobachtet. Hingegen zeigten die ^{31}P -NMR-Spektren bei Einsatz der Magnesium-, Calcium- und Barium-Präkursoren selektive Umsetzungen. Im Vergleich zum eingesetzten Phosphorylid⁶ wurden erwartungsgemäß Tieffeldverschiebungen bei $\delta_{\text{P}} = 4.5, -1.5$ und 4.7 ppm beobachtet. Zur Aufreinigung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt, der gelbe Rückstand mit *n*Pentan gewaschen und nach Trocknen im Feinvakuum wurden blassgelbe Feststoffe erhalten. Die ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren der Magnesium- und der Barium-Verbindung zeigten lediglich die Signale des eingesetzten Phosphorylids **1**, was auf sehr instabile Addukte hindeutet. Auch aufgrund der lediglich geringen chemischen Verschiebung der Signale in den

⁶ Die chemische Verschiebung des Phosphorylids $\text{Cp}^{\#}\text{Me}_2\text{PCH}_3$ wird in Benzol-*d*₆ bei $\delta = -5.4$ ppm beobachtet (300.1 MHz, 300 K).

^{31}P -NMR-Spektren wurde vermutet, dass sich zwitterionische Halbsandwich-Komplexe bildeten. Dies beobachteten bereits HILLESHEIM und SCHRÖDER bei Umsetzungen der entsprechenden Phosphorylide mit Halogeniden der Gruppe 3, 4 und des Chroms (Abbildung 20).^[74,77]

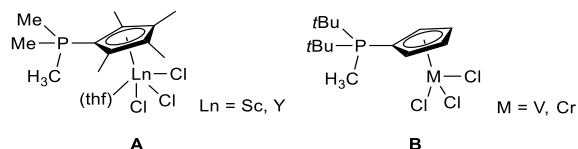
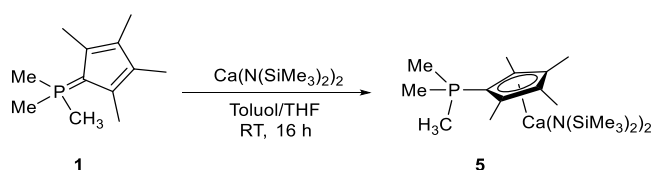


Abbildung 20: Zwitterionische Halbsandwich-Komplexe, welche von HILLESHEIM (A) und SCHRÖDER (B) beschrieben wurden.^[74,77]

Demzufolge reicht die Basizität der Bis(trimethylsilyl)amide nicht aus, die Methylgruppe zu deprotonieren, wobei die Donorfähigkeit der substituierten Cp-Einheit ($\text{Cp}^\#$) zum instabilen zwitterionischen Halbsandwich-Komplex führt. Der Versuch einer Isolierung der Magnesium- und Barium-Addukte bei niedrigen Temperaturen ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) war nicht erfolgreich.



Schema 22: Darstellung von 5.

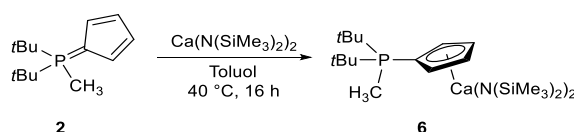
Die Calcium-Verbindung **5** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert, wodurch die Bildung des zwitterionischen Halbsandwich-Komplexes belegt wurde.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 /THF- d_8 (5/1) zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -2.6\text{ ppm}$, wodurch die Koordination der Cp-Einheit an das Calciumatom und die resultierende geringere Elektronendichte am Phosphoratom bestätigt wird. Dies beobachtete auch BÖTTGER, der bei Untersuchungen der Koordination von CpPCp-Liganden mit $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) zwitterionische Halbsandwich-Komplexe erhielt.^[116] Im ^1H -NMR-Spektrum werden die drei phosphorgebundenen Methylgruppen als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.22\text{ ppm}$ und einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 12.9\text{ Hz}$ detektiert. Die Methylgruppen der Cp-Einheit werden als zwei Singulets mit jeweils einem Integral von sechs beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden alle Signale mit Ausnahme des Signals der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Form von Dubletts detektiert. Beide Spektren zeigen somit ähnliche Signale im Vergleich zum Phosphorylid. Die

Koordination an das Calciumatom hat demnach lediglich einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Signale in den NMR-Spektren.

3.1.1.2 Komplexierungsreaktionen des Phosphorylids **2**

Erwartungsgemäß konnten aufgrund der geringeren Basizität der Bis(trimethylsilyl)amide des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums gegenüber dem Phosphorylid $\text{Cp}^{\text{H}}\text{tBu}_2\text{PCH}_3$ **2** keine Deprotonierungen beobachtet werden. Der zwitterionische Halbsandwich-Komplexe **6** konnte als Produkt lediglich bei der Reaktion ausgehend von $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ isoliert werden.



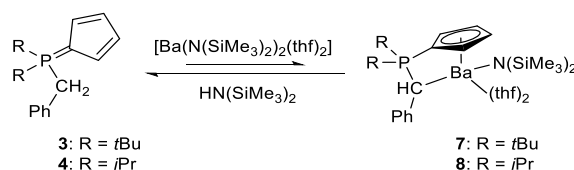
Schema 23: Darstellung des zwitterionischen Halbsandwich-Komplexes **6**.

Das Phosphorylid **2** reagierte mit $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in Toluol innerhalb von 16 Stunden bei einer Temperatur von 40 °C vollständig und es wurde ein Farbwechsel von rosa zu schwach gelb beobachtet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde der gelbe Feststoff mit *n*Pentan gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet. Die Calcium-Verbindung **6** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung von **6** zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 33.7$ ppm, welches im Vergleich zum Phosphorylid **2** mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 30.8$ ppm tieffeldverschoben ist. Die Koordination der Cp-Einheit an das Calciumatom führt somit zu einer schwachen Entschirmung des Phosphoratoms. Im ^1H -NMR-Spektrum werden keine nennenswerten Unterschiede der Signale im Vergleich zum Phosphorylid **2** beobachtet, was wiederum den geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen durch die Koordination der Cp-Einheit an das Calciumatom aufzeigt. Hingegen wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 108.2$ ppm ein Dublett für das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Rings (C_{Cp}) detektiert, welches mit $^1J_{\text{CP}} = 85.3$ Hz eine geringere $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante aufweist als **2** ($^1J_{\text{CP}} = 98.0$ Hz). Diese Schwächung der Bindung weist auf die Abnahme des Doppelbindungsanteils der Phosphor- C_{Cp} -Bindung hin und auf die Zunahme des aromatischen Charakters des Cp-Rings. Dies konnte von SCHRÖDER bei einigen zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen des Phosphorylids **2** strukturell durch eine Verringerung der Bindungslängenvarianz innerhalb des Cp-Rings belegt werden.^[77]

3.1.1.3 Komplexierungsreaktionen der Phosphorylide **3** und **4**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mithilfe ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen von Amineliminierungsreaktionen der Phosphorylide $\text{Cp}^{\text{H}}\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$ **3** und $\text{Cp}^{\text{H}}\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$ **4** mit $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ vollständige Umsetzungen beobachtet. Die Übertragung auf 0.3 mmol-Ansätze war nicht erfolgreich. Die Isolierung der Komplexe **7** und **8** gelang nicht, da das Nebenprodukt $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht abgetrennt werden konnte, bevor eine Rückreaktion zum freien Liganden stattfand (Schema 24).



Schema 24: Gleichgewichtsreaktion in Lösung (Benzol- d_6) der Barium-Komplexe **7** und **8** mit den entsprechenden Phosphoryliden **3** und **4**.

Die Barium-Komplexe **7** und **8** wurden lediglich ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert, da eine ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung, aufgrund des sich schnell einstellenden Gleichgewichts zwischen den Barium-Komplexen und den Edukten zu einer Überlagerung der Signale führte (Schema 24).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird für **7** ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 28.1$ ppm detektiert, während die chemische Verschiebung des Singuletts von **8** bei $\delta_{\text{P}} = 16.5$ ppm liegt. Damit erfahren beide Signale gegenüber den entsprechenden Phosphoryliden **3** und **4** mit $\delta_{\text{P}} = 36.4$ und 28.6 ppm eine Hochfeldverschiebung, was mit einer höheren Elektronendichte am Phosphoratom einher geht. In den ^1H -NMR-Spektren werden mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.35$ ppm die Methylgruppen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden detektiert. Die beiden *tert*-Butylgruppen des Ligandenrückgrats von **7** zeigen ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.31$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HP}} = 13.4$ Hz. Aufgrund der Überlagerungen von Phosphor-Wasserstoff- und Wasserstoff-Wasserstoff-Kopplung spalten die Signale beider *iso*-Propylgruppen von **8** in Form von Multipletts auf. Weiterhin werden jeweils die charakteristischen Signale von koordinierenden THF-Molekülen detektiert. Auch die Methineinheiten werden in Form von Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2.35$ und 2.05 ppm beobachtet, wobei die Signale im Vergleich zu den entsprechenden Methyleneinheiten der Phosphorylide **3** und **4** hochfeldverschoben sind.⁷ Die Ursache liegt in der größeren Ab-

⁷ Die chemischen Verschiebungen der Phosphorylide $\text{Cp}^{\text{H}}\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$ **3** und $\text{Cp}^{\text{H}}\text{iPr}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$ **4** liegen bei $\delta_{\text{H}} = 3.28$ und 3.19 ppm in Benzol- d_6 /THF- d_8 (300.1 MHz, 300 K).

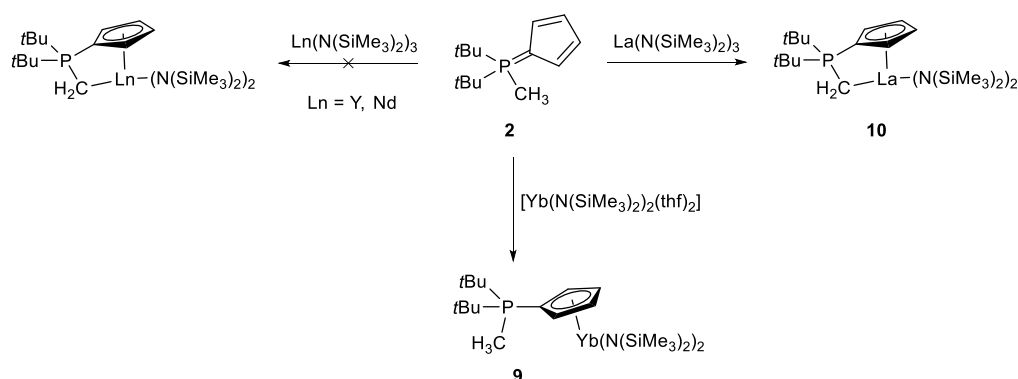
schirmung der Protonen aufgrund der höheren Elektronendichte. Im aromatischen Bereich von $\delta_C \approx 6$ bis 7 ppm werden jeweils zwei Signale für vier Protonen der Cp-Einheiten beobachtet, was auf eine C_s -Symmetrie des Moleküls schließen lässt. Die weiteren Signale können den Protonen des Phenylrings zugeordnet werden.

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Darstellung von Erdalkalimetall-*Constrained-Geometry*-Komplexen auf Basis der verwendeten Phosphorylide **1-4** als schwierig herausstellte. Obwohl die Phosphorylide **1** und **2** bereits als geeignete Template für Seltenerdmetalle und Elemente der Gruppe 4 erfolgreich eingesetzt wurden, reichte bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen die Koordinationsfähigkeit weder der unsubstituierten noch der substituierten Cp-Einheit aus, um entsprechende *Constrained-Geometry*-Komplexe zu bilden. Des Weiteren scheint die phosphor-gebundene Benzylgruppe der Phosphorylide **3** und **4** aufgrund des sterischen Anspruchs die Komplexierung zu erschweren beziehungsweise zu verhindern.

3.1.2 Untersuchungen zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle

3.1.2.1 Amineliminierungsreaktionen des Phosphorylids **2**

Über die Amineliminierungsreaktion wurde untersucht, ob ausgehend von ausgewählten Seltenerdmetallamiden CpPC-*Constrained-Geometry*-Amido-Komplexe zugänglich sind. Die durchgeführten Reaktionen sind in Schema 25 zusammengefasst.



Schema 25: Durchgeführte Reaktionen zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen der Seltenerdmetalle.

Die Umsetzungen des Phosphorylid **2** mit den entsprechenden Seltenerdamidn $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd}$) oder $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ erfolgten in einem Toluol/THF-Gemisch.

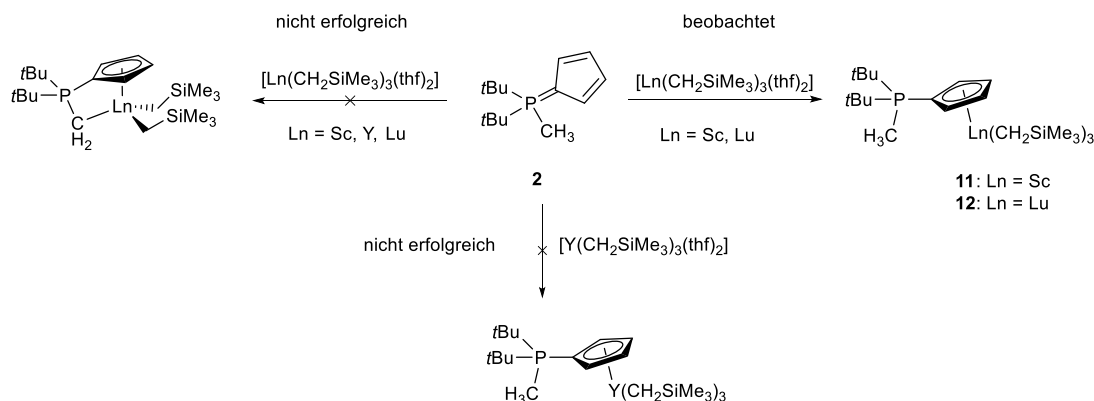
Ausgehend von $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ und $\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ wurden nach einer zweitägigen Reaktionszeit bei 60 °C mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle unselektive Umsetzungen anhand einer Vielzahl an Signalen beobachtet. Hingegen wurde bei der Umsetzung ausgehend von $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ eine Adduktbildung vermutet, da das beobachtete Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 36.4$ ppm eine ähnliche Tieffeldverschiebung aufwies wie der zwitterionische Halbsandwich-Komplexe **6** des Calciums. Aufgrund der bereits diskutierten Gleichgewichtsreaktion (Schema 24) gelang eine Isolierung der Ytterbium-Verbindung **9** jedoch nicht. Die Reaktion ausgehend von $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ zeigte eine selektive Umsetzung. Der Lanthan-Komplex **10** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie über elementaranalytische und massenspektrometrische Untersuchungen charakterisiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt in Benzol- d_6 ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 46.2$ ppm und somit liegt eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Phosphorylid ($\delta_{\text{P}} = 30.8$ ppm) vor. Diese kann zwischen der Lithium-Verbindung $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}]_2$ ^[77] ($\delta_{\text{P}} = 51.0$ ppm in Benzol- d_6 /THF- d_8) und dem Trialkyl-Komplex des Zirkoniums^[151] $[\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ ($\delta_{\text{P}} = 45.9$ ppm in Benzol- d_6) eingeordnet werden. Dies weist auf eine zunehmende Ladungstrennung der Phosphor- C_{Cp} -Bindung hin, welche aufgrund der Koordination der Cp-Einheit an das Lanthanatom zurückzuführen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine Hochfeldverschiebung der Methylengruppe von $\delta_{\text{H}} = -0.54$ ppm im Vergleich zur phosphorgebundenen Methylgruppe des Phosphorylids mit $\delta_{\text{H}} = 1.02$ ppm zu beobachten. Aufgrund der höheren Elektronendichte erfahren die Protonen eine größere Abschirmung. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms der Methyleneinheit im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls geringfügig tieffeldverschoben ($\delta_{\text{C}}(\text{PCH}_2) = 3.5$ vs. $\delta_{\text{C}}(\text{PCH}_3) = 1.4$ ppm).

Diese Untersuchungen zeigten, dass lediglich über eine Amineliminierungsreaktion ausgehend vom Seltenerdamid $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, bei dem die Amidogruppen am basischsten im Vergleich zu weiteren Seltenerdmetallamiden reagieren, der entsprechende Lanthan-Komplex **10** des Phosphorylids **2** synthetisiert werden konnte.

3.1.2.2 Alkaneliminierungsreaktionen des Phosphorylids **2**

Die trialkylsubstituierten Präkursoren des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ sind reaktiver als die entsprechenden Amide und sind in der Lage, auch schwach CH-acide Verbindungen zu deprotonieren. Deswegen wurde im Folgenden der Fokus auf die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber dem Phosphorylid $\text{Cp}^{\text{H}}\text{tBu}_2\text{PCH}_3$ **2** gelegt (Schema 26).



Schema 26: Versuchte Darstellung von dialkylsubstituierten *Constrained-Geometry*-Komplexen (links), beobachtete (rechts) und versuchte Addukt-Bildung (unten).

Aufgrund der thermischen Instabilität der trialkylsubstituierten Präkursoren $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) wurden alle Reaktionen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die in *n*Hexan aufgenommenen Reagenzien wurden langsam jeweils zu einer Lösung des Phosphorylids getropft.

Die Umsetzung ausgehend von $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ verlief gemäß einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle unselektiv. Dahingegen zeigten die Reaktionen mit den jeweiligen Präkursoren des Scandiums und Lutetiums selektive Umsetzungen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen im Feinvakuum wurden die Verbindungen **11** und **12** mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

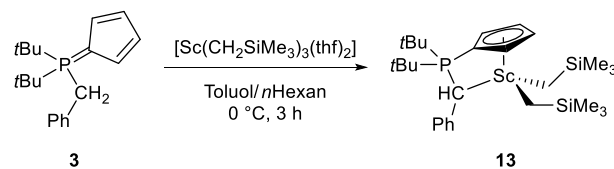
Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 37.9\text{ ppm}$ für **11** und $\delta_{\text{P}} = 38.0\text{ ppm}$ für **12**, was erneut auf die Bildung von zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen deutete. Diese liegen somit etwas weiter im Tieffeld, wiesen demnach eine geringere Elektronendichte am Phosphoratom auf. Aufgrund des Signals der phosphorgebundenen Methylgruppe in den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren wurde die Bildung der Addukte belegt. Bei beiden Addukten **11** und **12** wird die Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.92\text{ ppm}$ beobachtet, welche im Vergleich zur chemischen Verschiebung des Phosphorylids bei $\delta_{\text{H}} = 1.02\text{ ppm}$ nicht signifikant hochfeldverschoben ist. Der geringe Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Protonen des Ligandenrückgrats durch die Koordination des Phosphorylids an das Seltenerdmetallatom wird durch diese marginale Tieffeldverschiebung der phosphorgebundenen Methylgruppe deutlich. Der Einfluss der Koordination wird dahingegen deutlicher bei Betrachtung der chemischen Verschiebung des Kohlenstoffatoms in 1-Position der Cp-Einheit. Es wird eine Tieffeldverschiebung eines Dubletts bei $\delta_{\text{C}} = 96.4\text{ ppm}$ für **11** beobachtet, welche mit einer Verringerung der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CP}} = 65.7\text{ Hz}$ im Vergleich zum Phosphorylid mit $^1J_{\text{CP}} = 98.0\text{ Hz}$ einhergeht. Dies deutet auf eine Schwächung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung und Zunahme des aromatischen Charakters des Cp-Rings hin. Aufgrund der

schlechteren Auflösung des ^{13}C -NMR-Spektrums von **12** wurde kein Signal für das Kohlenstoffatom in 1-Position der Cp-Einheit detektiert.

Im Allgemeinen fällt auf, dass die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der beiden zwitterionischen Halbsandwich-Komplexe **11** und **12** sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen. Es werden lediglich zwei Signale für die vier Protonen der Cp-Einheit und ein Signal für die *tert*-Butylgruppen detektiert, was auf eine C_s -Symmetrie des Moleküls schließen lässt. Auch die Resonanzen der CH_2SiMe_3 -Gruppen werden jeweils als ein Signal beobachtet.

3.1.2.3 Alkaneliminierungsreaktion des Phosphorylids **3**

In diesem Unterkapitel soll abschließend die Reaktionsführung beschrieben werden, bei der es gelang den Scandium-Dialkyl-Komplex **13** auf Basis des Phosphorylids $\text{Cp}^{\text{HtBu}}\text{PCH}_2\text{Ph}$ **3** darzustellen (Schema 27), der vermutlich ein *Constrained-Geometry*-Strukturmotiv aufweist.



Schema 27: Reaktionsführung zur Darstellung des Scandium-Komplex **13**.

Eine gekühlte Lösung des Präkursors $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ in *n*Hexan wurde mit einer gekühlten Lösung des Phosphorylids **3** versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich nach drei Stunden bei 0 °C von rosa zu gelb. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde zunächst ein öliger Rückstand erhalten, der mittels Digerieren in *n*Hexan als gelber Feststoff ausfiel.

Der Scandium-Komplex **13** wurde ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Aufgrund der hohen Temperaturempfindlichkeit war keine elementaranalytische Untersuchung möglich.

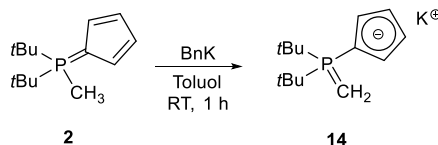
Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 40.4$ ppm. Aufgrund der geringen Tieffeldverschiebung gegenüber dem Phosphorylid mit $\delta_{\text{P}} = 36.4$ ppm wurde zunächst die Bildung eines zwitterionischen Halbsandwich-Komplexes angenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte jedoch ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.91$ ppm detektiert werden, welches mit einem Integral von eins der Methineinheit zugeordnet werden kann. Die charakteristische Hochfeldverschiebung infolge der Deprotonierung im Vergleich zum Phosphorylid ist bedingt durch die höhere Elektronendichte am Proton. Die

Methylengruppen werden aufgrund der freien Rotationsdynamik in Form eines breiten Singulets mit einem Integral von vier detektiert, während jene der Cp-Einheit als zwei Multipletts mit Integralen von jeweils zwei detektiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das Signal des Kohlenstoffatoms der CH_2SiMe_3 -Gruppe mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 41.3$ ppm beobachtet, was im Einklang mit der Literatur ist.^[193,194]

3.1.3 Darstellung von $[\text{K}\{\text{CH}_2\text{-Pr}^t\text{Bu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}]$ **14** als Ausgangsverbindung für Salzeliminierungsreaktionen

Eine etablierte Syntheseroute in der Organometallchemie ist die Salzeliminierungsreaktion (s. Einleitung), bei der als geeignete Präkursoren meist Lithium- oder Kalium-Verbindungen verwendet werden.^[195]

Die Synthese der Kalium-Verbindung **14** verläuft über eine Metallierungsreaktion (Schema 28). Die Abspaltung von Toluol gewährleistet eine einfache Abtrennung des Nebenprodukts, da dieses im Feinvakuum aus der Reaktionslösung entfernt werden kann.



Schema 28: Darstellung der Kalium-Verbindung **14** ausgehend vom Phosphorylid **2** unter Deprotonierung mit BnK.

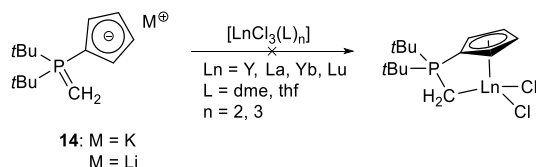
Die Edukte wurden bei Raumtemperatur in Toluol aufgenommen und nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle eine vollständige Umsetzung festgestellt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Trocknen im Feinvakuum wurde die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kalium-Verbindung **14** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 45.0$ ppm. Dieses Signal erfährt eine Tieffeldverschiebung von 14.8 ppm im Vergleich zum freien Ylid **2**, da sich die Elektronendichte am Phosphoratom aufgrund der Komplexierung verringert. Im ^1H -NMR-Spektrum wird das Signal der phosphorgebundenen Methyleinheit aufgrund der Kopplung zum NMR-aktiven Phosphorkern in Form eines Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -0.68$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 6.3$ Hz detektiert. Diese Hochfeldverschiebung der Methyleinheit im Vergleich zum freien Phosphorylid **2** mit

$\delta_{\text{H}} = 1.14$ ppm lässt sich durch die größere Abschirmung der Protonen resultierend aus der höheren Elektronendichte erklären. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit denen von SCHRÖDER für die von ihm beschriebene Lithium-Verbindung $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}]_2$.^[77] Das Signal der *tert*-Butylgruppen wird als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.31$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HP}} = 12.3$ Hz beobachtet und ist somit nur geringfügig gegenüber dem freien Ylid ins Tieffeld verschoben. Die Signale der Protonen der Cp-Einheit werden in Form von zwei Multipletts mit einem Integral von zwei detektiert, was auf eine C_5 -Symmetrie hinweist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden alle Signale aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Form von Dubletts detektiert. Auch hier wird das Signal der phosphorgebundenen Methyleinheit mit einer negativen chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = -11.8$ ppm und einer verringerten Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 39.8$ Hz beobachtet. Das Signal des Kohlenstoffatoms in 1-Position der Cp-Einheit erfährt mit $\delta_{\text{C}} = 96.8$ ppm eine Tieffeldverschiebung um 20.5 ppm in den aromatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrum, was wiederum auf einen erhöhten aromatischen Charakter der Cp-Einheit und Schwächung der Phosphor- C_{Cp} -Bindung schließen lässt.

Versuche mit der hier beschriebenen Kalium-Verbindung **14** und der von SCHRÖDER beschriebenen Lithium-Verbindung über Salzeliminierungsreaktionen Verbindungen des Typs $[\text{Ln}\{\text{CH}_2\text{-P}^t\text{Bu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}\text{Cl}_2]$ darzustellen waren nicht zielführend (Schema 29).



Schema 29: Versuchte Darstellung von chloridosubstituierten Seltenerdmetall-Komplexen über Salzeliminierungsreaktionen.

Die Reaktionen wurden derart durchgeführt, dass die entsprechenden Edukte gemeinsam als Feststoffe eingewogen und bei 0 °C in THF oder Toluol suspendiert wurden. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen verfolgt. Es wurden stets unselektive Reaktionen beobachtet. Seltenerdmetallhalogenide sind in der Lage, die Acidität von koordinierenden Lösungsmitteln zu erhöhen, was vor allem bei der Reaktionsführung in THF zur Rückbildung des freien Liganden führte.^[74]

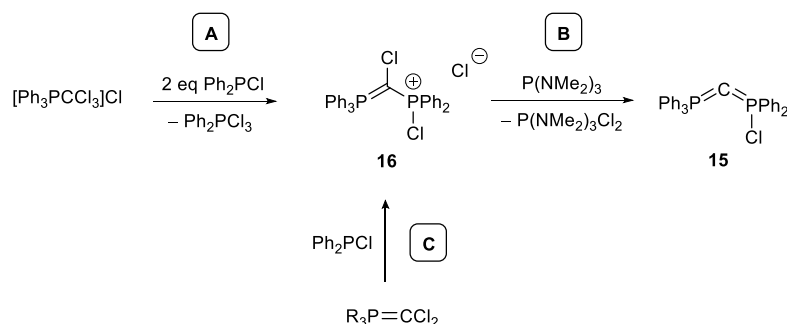
3.2 Constrained-Geometry-Komplexe mit einer Carbodiphosphoran-Einheit als Donorfunktion

Für den Aufbau eines PCP-Grundgerüsts, welches letztendlich als Donorfunktionalität in *Constrained-Geometry*-Komplexen dienen sollte, wurde zunächst das chlorfunktionelle Carbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ **15** dargestellt. Aufgrund der elektrophilen Funktionalität sollte das Carbodiphosphoran als Grundbaustein zur Einführung anionischer Cp-Einheiten dienen, worauf im Folgenden näher eingegangen wird. Erste Untersuchungen zur Darstellung von cyclopentadienylsubstituierten Carbodiphosphoranen wurden von LICHTENBERG im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt (s. Einleitung).^[73]

3.2.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ **15**

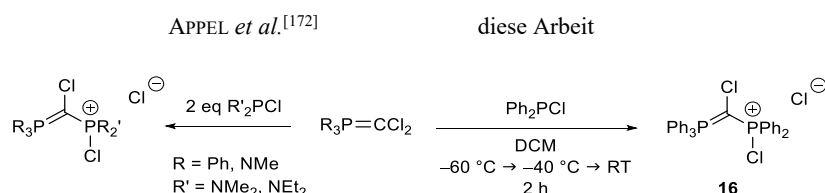
Das chlorfunktionelle Carbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ **15** wurde erstmalig von APPEL *et al.* im Jahre 1977 synthetisiert^[171,196] und zur Darstellung von aminosubstituierten Carbodiphosphoranen eingesetzt.^[197] Weitere Einsatzgebiete der Verbindung wurden bis *dato* nicht in der Literatur beschrieben. Ziel dieser Arbeit war es die mehrstufige Synthese nachzuvollziehen und zu optimieren.

APPEL *et al.* beschrieben die Darstellung von **15** ausgehend von $[\text{R}_3\text{PCCl}_3]\text{Cl}$ mit zwei Äquivalenten Ph_2PCl (Schema 30, Schritt A). Das bei dieser Reaktionsführung anfallende Nebenprodukt Trichlor(diphenylphosphoran) konnte durch Filtration abgetrennt werden, bei unvollständiger Fällung wurde das in Lösung verbleibende Nebenprodukt mittels 1,2-Epoxybutan zersetzt.^[196] Das erhaltene Phosphoniumchlorid **16** wurde anschließend mithilfe von $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ reduktiv dechloriert (Schema 30, Schritt B).



Schema 30: Zweistufige literaturbekannte Synthese zur Darstellung des monochloridosubstituierten Carbodiphosphorans **15** (A und B) und neue Syntheseroute zu **16** (C).^[171,196]

Bei der Reproduktion des Schritts **A** der Literatursynthese konnte **16** auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht sauber erhalten werden, was anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums beobachtet wurde. Zur Optimierung der Synthese wurde untersucht, ob das Phosphoniumchlorid **16** ausgehend von Dichlormethylen(triphenylphosphoran) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}_2$ zugänglich ist (Schema 30, Schritt **C**). Dafür wurde die in Schema 31 (links) gezeigte Syntheseführung zur Darstellung von aminosubstituierten Phosphoniumchloriden^[172] übertragen.



Schema 31: Syntheseroute zu aminosubstituierten Phosphoniumchloriden (links) und darauf basierende Darstellung von **16** (rechts).

Das leicht zugängliche Dichlormethyltriphenylphosphoran^[198] $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CCl}_2$ wurde mit einem Äquivalent Ph_2PCl versetzt (Schema 31, rechts). Nach zwei Stunden war ein vollständiger Umsatz erreicht. Hierbei ist keine Abtrennung von Nebenprodukten notwendig, das Phosphoniumchlorid **16** wurde mit einer quantitativen Ausbeute in Form eines beigen Feststoffs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse. Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein,^[196] die Charakterisierung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalytik wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird aufgrund der unterschiedlich substituierten Phosphoratome jeweils ein Signalsatz für die Phenylsubstituenten (PPh_2 und PPh_3) in einem Bereich mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 120\text{--}135$ ppm erhalten. Alle Signale werden wegen der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung als Dubletts detektiert. Die Ausnahme stellen die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome dar, welche aufgrund der Kopplung zu beiden Phosphoratomen als Dubletts von Dubletts beobachtet werden. Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante der *ipso*-Kohlenstoffatome beträgt dabei etwa 103 Hz, während die $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante mit lediglich 3 Hz wesentlich kleiner ist. Das Signal des chloresubstituierten Kohlenstoffs der PCP-Einheit wird bei einer chemischen Verschiebung von 57.4 ppm mit $^1J_{\text{CP}} \approx 80$ Hz detektiert.

Im nächsten Schritt wurde **16** mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ dechloriert (Schema 30, **B**),^[171] wobei selektiv das kohlenstoffgebundene Chloratom abstrahiert wird. Die Syntheseführung erfolgte angelehnt an eine Vorschrift von APPEL *et al.* (Schema 30, **B**), wobei durch ein Verkürzen der Reaktionszeit auf drei

Stunden und striktes Arbeiten bei niedrigen Temperaturen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Ausbeute um zwölf Prozent auf 74% gesteigert werden konnte.

Der schwach gelbe Feststoff **15** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse charakterisiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Dubletts und die Werte stimmen mit den Literaturdaten überein.^[196] Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Charakterisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt.

Im ^1H -NMR-Spektrum konnte über 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen die am Weitesten tieffeldverschobenen Resonanzen in Form von zwei Multipletts den *ortho*-positionierten Phenylprotonen zugeordnet werden. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erfahren die *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome der Phenylringe die größte Tieffeldverschiebung. Des Weiteren wird analog zu **16** jeweils ein Signalsatz für die Phenylsubstituenten, die an zwei unterschiedliche Phosphoratome gebunden sind, beobachtet.

Molekülstrukturen von Zwischen- und Nebenprodukten aus der Synthese von **15**

Die Ausgangsverbindung $[\text{R}_3\text{PCCl}_3]\text{Cl}$ wurde erstmalig kristallographisch untersucht. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von Toluol/ Et_2O (1/1) bei Raumtemperatur erhalten werden, die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 21 gezeigt.

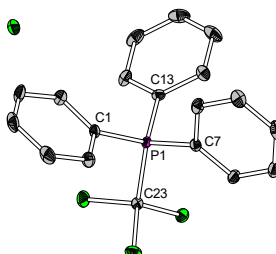
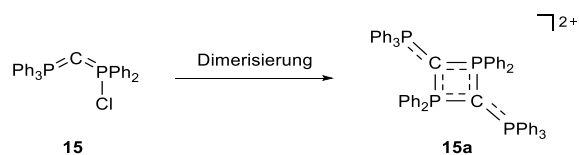


Abbildung 21: Molekülstruktur von $[\text{R}_3\text{PCCl}_3]\text{Cl}$. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / $^{\circ}$: P1-C1 1.788(2), P1-C7 1.789(2), P1-C13 1.789(2), P1-C23 1.876(2), C1-P1-C7 109.12(8), C1-P1-C13 114.06(9), C7-P1-C13 107.11(8), C1-P1-C23 106.26(8), C7-P1-C23 111.56(8), C13-P1-C23 108.80(8).

Das Phosphoniumchlorid kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Phosphoratom ist mit Winkeln zwischen 108° und 114° leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom und den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen liegen mit durchschnittlich 1.78 Å im literaturbekannten Bereich.^[199,200] Der Abstand von P1-C23 ist hingegen erwartungsgemäß mit 1.876(2) Å etwas länger.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einem Kristallisationsansatz des chlorfunktionellen Carbodiphosphorans **15** wurden aus einer Lösung von DCM/Toluol (1/10) bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt allerdings ein Dimerisierungsprodukt **15a**, welches in Abbildung 22 dargestellt ist. Die Dimerisierung erfolgt über eine [2+2]-Cycloaddition unter Kopf-Schwanz-Verknüpfungen der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen (Schema 32). Im ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 werden zwei Triplets mit chemischen Verschiebungen von 15.7 und 36.3 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} \approx 8 \text{ Hz}$ detektiert.



Schema 32: Dimerisierung von **15**.

Derartige Cyclisierungsreaktionen wurden bereits mehrfach an Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit zweifach koordinierendem Phosphor beobachtet, wobei zum einen isolierte Doppelbindungen^[201,202] und zum anderen auch Beispiele von kumulierten Doppelbindungen^[203,204] diskutiert werden.

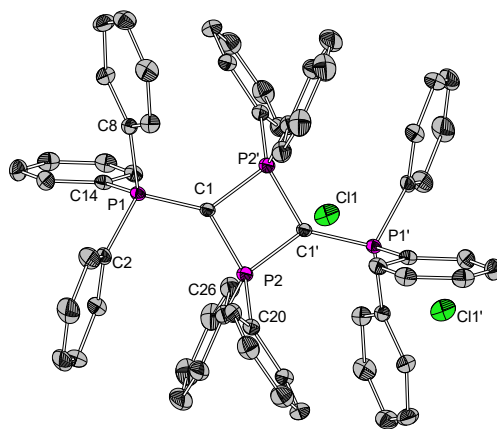
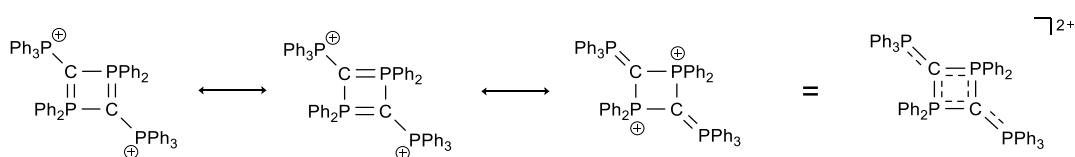


Abbildung 22: Molekülstruktur von **15a**. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: C1-P1 1.7215(15), C1-P2 1.7546(14), C1-P2' 1.7619(14), P2-C1' 1.7619(15), C1'-P2' 1.7547(1), C1'-P1' 1.7215(14), C2-P1 1.7987(15), C8-P1 1.8001(15), C20-P2 1.7988(15), C26-P2 1.8041(16), P1-C1-P2 133.69(9), P1-C1-P2' 132.92(8), P2-C1-P2' 91.62(7).

Das Dimer **15a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Chloridion, ein Dichlormethan-Molekül und ein halbes Kationenfragment, welches durch Inversion vervollständigt wird. Das zentrale Strukturmotiv ist ein viergliedriger Ring. Die exocyclischen Phosphoratome liegen

0.3074(4) Å ober- bzw. unterhalb der Ebene des P₂C₂-Vierrings. Die Bindungsabstände C1-P2 mit 1.7546(14) Å beziehungsweise P2-C1' mit 1.7619(15) Å innerhalb des Rings sind annähernd gleich lang und nur wenig kürzer als die Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungen zu den Phenylringen, wie beispielsweise C2-P1 mit 1.7987(15) Å. Wird die exocyclische C1-P1-Bindungslänge betrachtet, so ist diese mit 1.7215(15) Å deutlich kürzer als die Längen innerhalb des Vierrings. Dies führt zu dem Schluss, dass auch die exocyclischen Phosphoratome an der Delokalisierung der positiven Ladung über das Ringsystem beteiligt sind. Die in Schema 33 gezeigten Grenzstrukturen, welche bereits von APPEL *et al.* vermutet und von WEISS *et al.* anhand der Molekülstruktur mit ausgetauschtem Gegenion (NO₃) kristallographisch untermauert wurden, konnten demnach bestätigt werden.^[196,205]



Schema 33: Darstellung der Delokalisierung der positiven Ladung des Dimers **15a** anhand gezeigter mesomerer Grenzformeln.

Aus einer Benzol-*d*₆-Lösung des chlorfunktionellen Carbodiphosphorans **15** wurden Einkristalle erhalten, die sich für eine röntgenkristallographische Analyse eigneten. Die in Abbildung 23 dargestellte Molekülstruktur im Festkörper zeigt ein Phosphoniumchlorid **15b**, welches durch Hydrolyse von **15** entstanden ist. Die gezielte Darstellung wurde von APPEL *et al.* bereits beschrieben und ist in Schema 34 gezeigt.^[171]

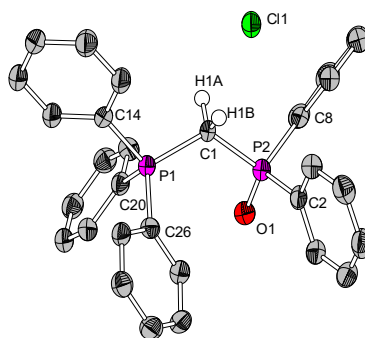
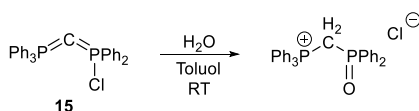


Abbildung 23: Molekülstruktur von **15b**. Lösungsmittelmoleküle und phenylgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: C1-P1 1.800(2), C1-P2 1.830(2), O1-P2 1.491(2), P1-C1-P2 118.11(13), C26-P1-C14 110.15(12), C26-P1-C20 107.81(12), C20-P1-C14 107.67(11), C8-P2-C2 108.21(12).

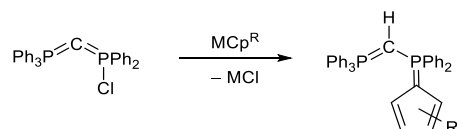


Schema 34: Reaktionsführung zum Phosphoniumchlorid **15b** nach APPEL *et al.*^[171]

In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei halbe Benzolfragmente, wovon zwei fehlgeordnet vorliegen. In der Literatur wurde die Festkörperstruktur mit einem Molekül THF in der Elementarzelle bereits beschrieben. Das Phosphoniumchlorid **15b** wurde in dieser Quelle als Nebenprodukt einer Reaktion des Hexaphenylcarbodiphosphorans mit 5,10,5-Triphenylcorrolatokupfer erhalten.^[206] Die Daten stimmen mit der in dieser Arbeit erhaltenen Festkörperstruktur überein.

3.2.2 Einführung von Cp-Einheiten

Der Schlüsselschritt zur Darstellung von cyclopentadienylsubstituierten Phosphoryliden mit PCP-Grundgerüst (CpPCP), bestand darin das chlorfunktionellen Carbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{PCPPH}_2\text{Cl}$ **15** mit Alkalicyclopentadieniden (MCp^{R}) über eine Salzeliminierungsreaktion umzusetzen (Schema 35).



Schema 35: Einführung unterschiedlich substituierter Cp-Einheiten im Allgemeinen.

15 und die entsprechenden Alkalicyclopentadienide MCp^{R} ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3, \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}, \text{C}_5\text{H}_4\text{tBu}, \text{IndH}, \text{FluH}, \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) wurden jeweils zusammen vorgelegt, auf -78°C gekühlt und langsam mit Diethylether versetzt. Dabei agieren die Alkalicyclopentadienide als Nukleophile und die Eliminierung der Alkalisalze stellt die Triebkraft dar. Die jeweiligen Suspensionen wurden langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Phosphorylide **17-22** wurden nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur erhalten.

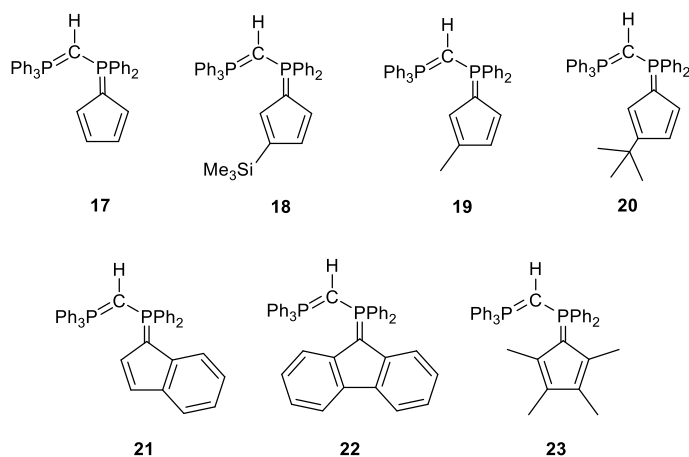


Abbildung 24: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte cyclopentadienylsubstituierte Phosphorylide mit PCP-Grundgerüst.

Ausgehend von $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ wurde bei Raumtemperatur nur ein vierprozentiger Umsatz beobachtet. Erst eine Reaktionszeit von 14 Tagen unter Rückflussbedingungen führte vollständig zum gewünschten Produkt **23**. Um die Reaktionszeit zu verkürzen wurde die Umsetzung in höher siedenden Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 1), wobei die Verwendung eines Toluol/THF-Gemisches unter Rückfluss zur Bildung eines Produktgemisches führte. Dies wurde auch beim Einsatz von THF erhalten. Andere etherische Lösungsmittel wie beispielsweise Diglyme führten ebenfalls zu unselektiven Reaktionen.

Tabelle 1: Übersicht der Reaktionsparameter der durchgeführten Reaktionen zur Darstellung von **17-23**.

Verbindung	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit / h	Farbe	Ausbeute /%
17	Et_2O	RT	16	rosa	67
18	Et_2O	RT	16	hellbraun	71
19	Et_2O	RT	16	beige	61
20	Et_2O	RT	16	hellbraun	64
21	Et_2O	RT	16	hellbraun	48
22	Et_2O	RT	16	grün	72
23	Et_2O	RT	16	-	-
23	Et_2O	Rückfluss	336	orangefarben	81
23	Toluol/THF	Rückfluss	4	-	-
23	THF	Rückfluss	2	-	-
23	Diglyme	Rückfluss	5	-	-

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das jeweilige Nebenprodukt durch Filtration abgetrennt. Die Cp-substituierten Phosphorylide **17-23** wurden mit Ausbeuten von 48-81% erhalten. Mithilfe von ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie erfolgte die Charakterisierung. **17**, **20** und **23** wurden zusätzlich röntgenkristallographisch untersucht.

3.2.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 17-23

In den ^{31}P -NMR-Spektren werden aufgrund der Kopplung der beiden Phosphoratome zwei Dubletts detektiert, ein Vergleich der Spektren von **17**, **20** und **23** ist in Abbildung 25 gezeigt. Eine Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen befindet sich in Tabelle 2.

Das Signal der PPh_3 -Gruppe aller Phosphorylide erfährt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} \approx 20$ ppm im Vergleich zum chlorfunktionellen Carbodiphosphoran **15** mit $\delta_{\text{P}} = 5.6$ ppm eine Tieffeldverschiebung. Dies lässt auf eine geringere Elektronendichte am Phosphoratom schließen.

Beim Vergleich der Liganden untereinander wird festgestellt, dass je höher die Elektronendichte der Cp-Einheit ist, desto weiter ist die Resonanz der PPh_2 -Gruppe ins Hochfeld verschoben, während die Resonanz der PPh_3 -Gruppe lediglich eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung zeigt. Durch die Substitution verringern sich die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten im Vergleich zu **15** von $^2J_{PP} = 40.0$ Hz auf Werte zwischen $^2J_{PP} = 28.6$ und 34.5 Hz (Tabelle 2).

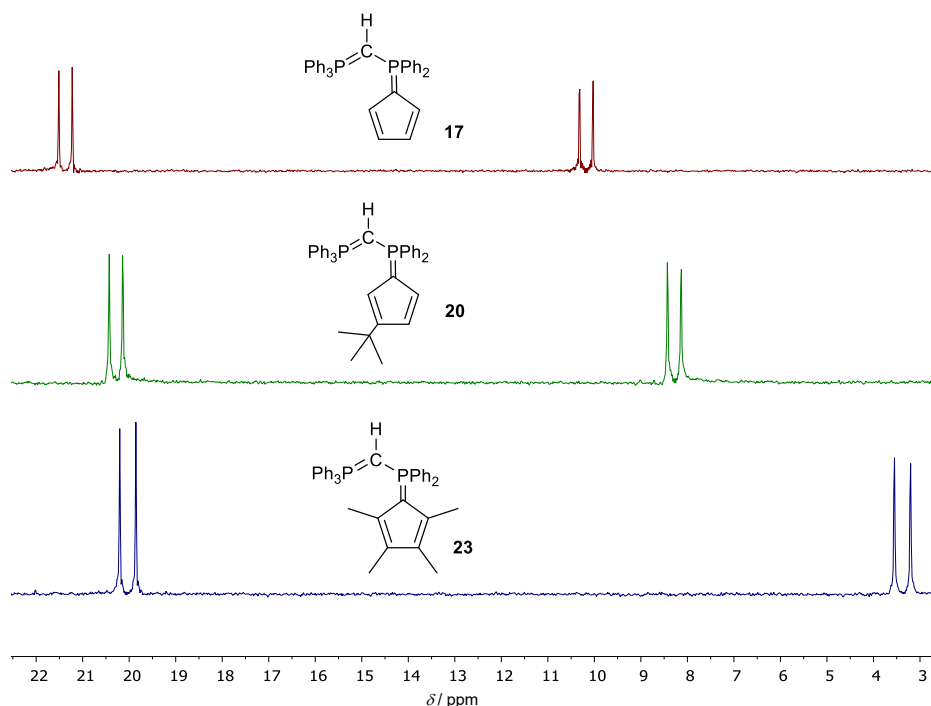


Abbildung 25: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) der Verbindungen **17**, **20** und **23** mit ansteigender Elektronendichte der Cyclopentadienyl-Substituenten (von oben nach unten).

Tabelle 2: Vergleich der ^{31}P -NMR-Signale (101.3 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) von **15** und den Phosphoryliden **17-23**. Die chemischen Verschiebungen sind nach ansteigender Elektronendichte der Cyclopentadienyl-Substituenten geordnet. Alle Signale werden in Form von Dubletts detektiert.

Verbindung	Cp ^{R'}	δ PPh_3 / ppm	δ PPh_2 / ppm	$^2J_{PP}$ / Hz
15	-	5.6	11.6	41.0
17	Cp ^H	21.3	10.2	30.4
18	Cp ^{TMS}	21.5	9.4	28.6
19	Cp ^{Me}	21.3	9.2	30.5
20	Cp ^{tBu}	20.3	8.3	30.4
21	Cp ^{Ind}	20.4	6.9	30.4
22	Cp ^{Flu}	20.3	3.9	31.8
23	Cp [#]	20.0	3.4	34.5

In allen ^1H -NMR-Spektren wird im aliphatischen Bereich mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{H}} \approx 1.5$ ppm ein Signal unterschiedlicher Multiplizität mit einem Integral von eins detektiert (Tabelle 3). Mithilfe von 2D-NMR-spektroskopischen Methoden konnte das Signal dem Proton am zentralen Kohlenstoffatom des PCP-Grundgerüsts zugeordnet werden. Dies entspricht den Erwartungen, da hinreichend bekannt ist, dass das zentrale Kohlenstoffatom die basischste Funktion in einem Carbodiphosphoran darstellt.^[207] Aufgrund der jeweiligen Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung wird im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal des zentralen Kohlenstoffatoms als Dublett vom Dublett, mit charakteristischen Kopplungskonstanten für $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungen (Tabelle 3) detektiert.^[197]

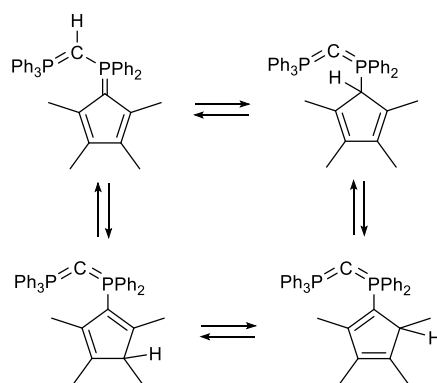
Tabelle 3: Chemische Verschiebungen der Resonanzen des Protons und des Kohlenstoffatoms des PCHP-Grundgerüsts im ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) und ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) mit Angabe der Multiplizität der Signale sowie dem Mittelwert der Kopplungskonstanten.

Verbindung	$\text{Cp}^{\text{R'}}$	$\delta_{\text{H}} \text{ PCHP} / \text{ppm}$	$^2J_{\text{HP}} / \text{Hz}$	$\delta_{\text{C}} \text{ PCHP} / \text{ppm}$	$^1J_{\text{CP}} / \text{Hz}$
17	Cp^{H}	1.69 (d)	3.3	5.3 (dd)	118.8
18	Cp^{TMS}	1.65 (d)	3.3	5.0 (dd)	119.2
19	Cp^{Me}	1.69 (d)	2.8	5.6 (dd)	118.8
20	Cp^{tBu}	1.64 (d)	2.8	5.5 (dd)	119.1
21	Cp^{Ind}	1.84 (dd)	1.0, 2.0	3.4 (dd)	120.3
22	Cp^{Flu}	1.96 (br t)	2.0	2.2 (dd)	121.9
23	$\text{Cp}^{\#}$	1.99 (d)	3.7	4.5 (dd)	119.9

Beim Vergleich der Multiplizitäten der Resonanz des Protons am zentralen Kohlenstoffatom (PCHP) fällt auf, dass lediglich für **21** das erwartete Dublett vom Dublett detektiert wird.^[197,208] Über VT-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte jedoch bei den weiteren Verbindungen keine Dekoaleszenz der Dubletts beobachtet werden.⁸

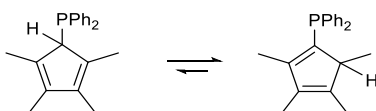
Zur Untersuchung der unterschiedlichen Multiplizitäten der Signale der beiden Phosphoratome wurden weitere NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Das fluktuierende Verhalten ist eine charakteristische Eigenschaft von Cyclopentadienyl-Derivaten, welches durch [1,5]-sigmatrope Umlagerungen bedingt ist und in Lösung zur Detektion von verbreiterten Signalen führt. Für η^1 -koordinierte Übergangsmetallkomplexe wurde dieses Phänomen erstmalig von WILKINSON beschrieben,^[209,210] später zudem bei Hauptgruppenelementen^[211] und metallfreien Cp-Verbindungen^[212,213] mechanistisch untersucht. Mögliche isomere Strukturen unter Einbeziehung der Wanderung des Protons am zentralen Kohlenstoffatom an die 1-Position der Cp-Einheit am Beispiel von **23** sind in Schema 36 gezeigt.

⁸ Es wurden NMR-Messungen in Toluol- d_8 bei 215 K und 353 K durchgeführt. Das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich eine Verbreiterung des Signals, während das Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum eine verbesserte Aufspaltung des Dubletts zeigt.



Schema 36: Mögliches Isomerengleichgewicht von **23**.

LICHTENBERG beobachtete im Rahmen seiner Diplomarbeit eine langsame Isomerisierung des Cyclopentadienylphosphins $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (Schema 37).^[73] Das thermodynamische Gleichgewicht stellte sich nach 19 Tagen ein.



Schema 37: Beobachtete Isomerisierung des Phosphins $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$ von LICHTENBERG.^[73]

Analoge Studien, wobei die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen **17-23** in bestimmten Zeitabständen NMR-spektroskopisch untersucht wurden, zeigten jedoch keine Isomerisierungen. Daraufhin wurden selektiv phosphorentkoppelte ^1H -NMR-Spektren ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$) gemessen (Abbildung 26).

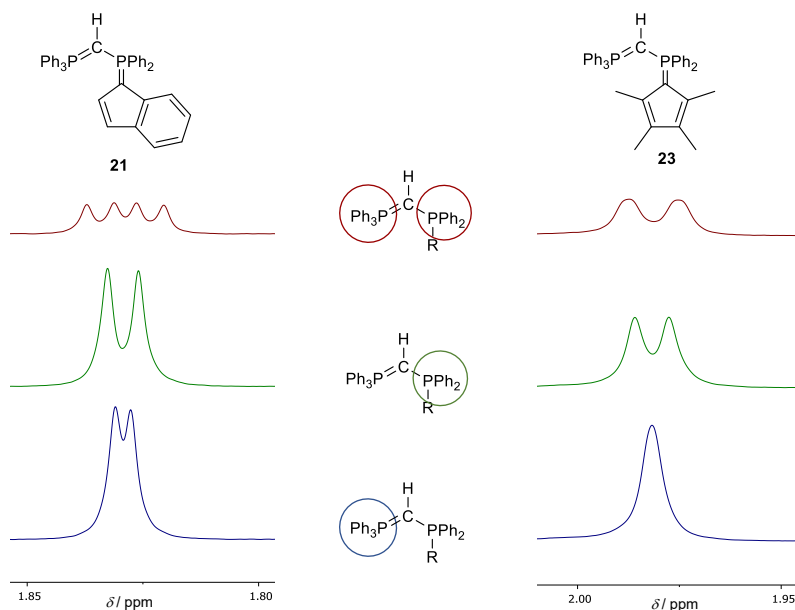
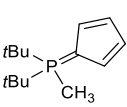
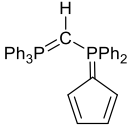
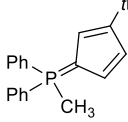
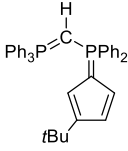


Abbildung 26: Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz, Benzol- d_6 , 300 K) von **21** (links) und **23** (rechts). Oben: Ohne Phosphorentkopplung, Mitte: selektive Kopplung zu PPh_2 , Unten: selektive Kopplung zu PPh_3 .

Für **21** konnten erwartungsgemäß die Kopplungen zu den jeweiligen Phosphoratomen identifiziert werden. Im Fall von **23** ist die Auflösung der Phosphor-Wasserstoff-Kopplung ($HC-PPh_3$) jedoch sehr gering, sodass lediglich ein breites Singulett beobachtet wird.

Im Fall von **17** und **20** wurde das quartäre Kohlenstoffatom der Cp-Einheit (C_{CP} : 1- C_5H_4 bzw. 1- C_5H_3) in den ^{13}C -NMR-Spektren detektiert. Die chemischen Verschiebungen mit $\delta_C = 84.4$ (**17**) und 81.1 (**20**) ppm sind charakteristisch für cyclopentadienylsubstituierte Phosphorylide, wie bei einer Gegenüberstellung mit bekannten Verbindungen in Tabelle 4 gezeigt wird.

Tabelle 4: Vergleich spektroskopischer Daten von cyclopentadienylsubstituierten Phosphoryliden mit **17** und **20**. Die Daten für **A** sind aus der Dissertation von HILLESHEIM entnommen.^[74]

				
	2	17	A	20
δ_C (1- C_5H_3) / ppm	79.2	84.4	79.2	81.1
$^1J_{CP}$ / Hz	114.2	117.4	113.3	118.7

3.2.2.2 Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse von **17**, **20** und **23**

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden bei Raumtemperatur für **17** und **20** aus einer Lösung von Toluol beziehungsweise Benzol- d_6 erhalten. Im Fall von **23** wurde die toluolische Lösung mit Pentan überschichtet. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in den folgenden Abbildungen 27-29 gezeigt.

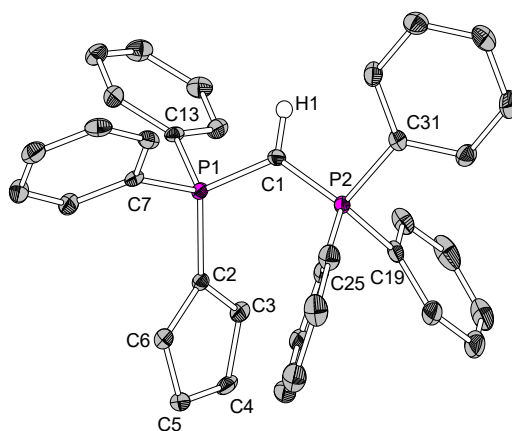


Abbildung 27: Molekülstrukturen von **17**. Die Cp- und phenylgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

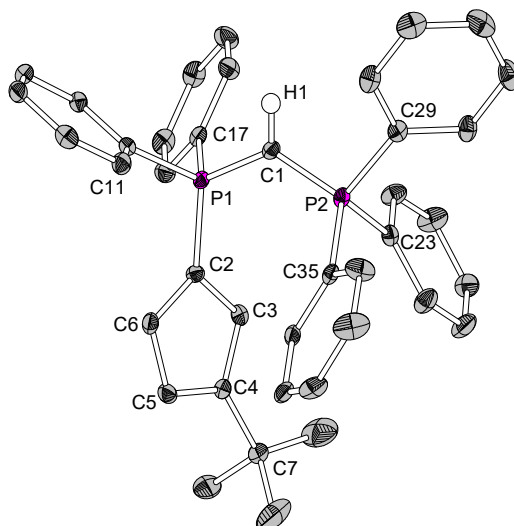


Abbildung 28: Molekülstruktur von **20**. Fehlordnungen der *tert*-Butyl- sowie einer Phenylgruppe und die Cp- sowie phenylgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

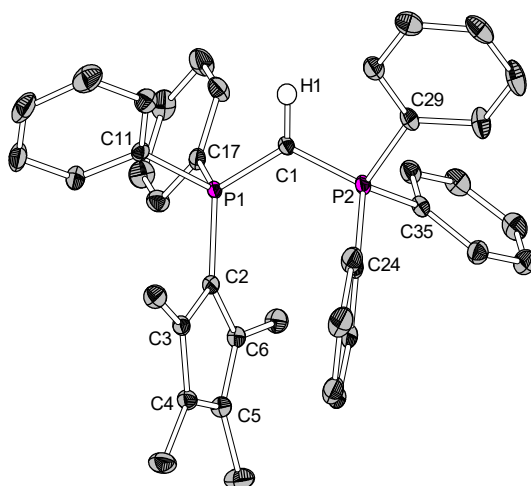


Abbildung 29: Molekülstruktur von **23**. Die Cp- und phenylgebundenen Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Die Phosphorylide **17** und **20** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, **23** hingegen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Protonen am zentralen Kohlenstoffatom wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. In der Molekülstruktur von **20** werden zudem Fehlordnungen der *tert*-Butyl- sowie einer Phenylgruppe beobachtet. Die Fehlordnungen haben jedoch keinen Einfluss auf wichtige strukturelle Parameter, weswegen diese im Folgenden nicht weiter berücksichtigt werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 zum Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° der Liganden **17**, **20** und **23**. Das zentrale Kohlenstoffatom des PCP-Grundgerüsts wird mit C1 bezeichnet, während es sich bei C2 um das quartäre Kohlenstoffatom in 1-Position der jeweiligen Cp-Einheit handelt.

	17 (Cp^H)	20 (Cp^{tBu})	23 (Cp[#])
P1-C1	1.716(2)	1.723(2)	1.728(1)
P2-C1	1.699(2)	1.693(2)	1.700(1)
P1-C2	1.741(2)	1.736(2)	1.735(1)
C2-C3	1.421(3)	1.424(2)	1.443(2)
C3-C4	1.383(3)	1.395(2)	1.389(2)
C4-C5	1.412(3)	1.421(3)	1.425(2)
C5-C6	1.385(3)	1.391(2)	1.390(2)
C6-C2	1.422(3)	1.419(2)	1.439(2)
P1-C1-P2	126.95(1)	128.85(1)	127.19(8)
C1-P1-C2	114.30(9)	116.27(8)	118.02(6)

Der Winkel des zentralen PCP-Grundgerüsts der Phosphorylide liegt mit Werten von 127° bis 128° in einer Größenordnung, die für ähnliche Struktur motive bereits beschrieben wurde.^[166] Der Winkel C1-P1-C2 liegt zwischen 114° und 118°, wobei dieser mit erhöhtem sterischem Anspruch der Cp-Einheit geringfügig stumpfer wird.

Für alle drei Phosphorylide werden ähnliche Werte für die jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen P1-C1, P2-C1 und P1-C2 beobachtet. Werden die Bindungslängen hingegen beim jeweiligen Liganden betrachtet, ist die P1-C2-Bindung mit etwa 1.74 Å am längsten und weist somit den geringsten Doppelbindungscharakter auf. Ein Vergleich der entsprechenden Bindungslängen in literaturbekannten Phosphoryliden ist in Abbildung 30 gezeigt. Dabei kann zunächst festgestellt werden, dass Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen in nicht-stabilisierten Phosphoryliden (**A**) signifikant kürzer sind.^[214]

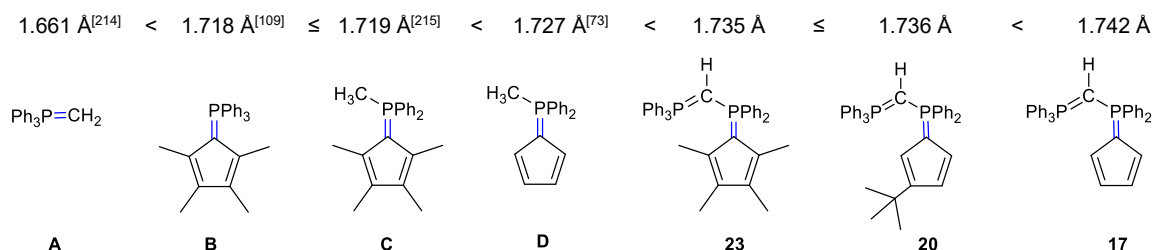


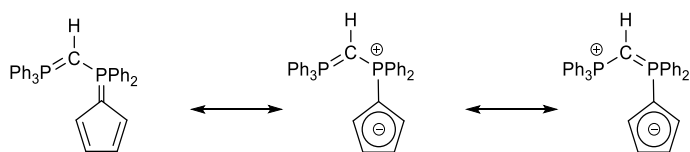
Abbildung 30: Vergleich der ylidischen Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen (P1-C2) in ausgewählten Phosphoryliden.

Gegenüber der gezeigten resonanzstabilisierten Phosphorylide **B-D**^[73,109,215] weisen die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen **17**, **20** und **23** längere ylidische Kohlenstoff-Phosphor-

Bindungen auf. Am deutlichsten wird der Unterschied zwischen dem von BAIRD *et al.*^[109] beschriebenen Phosphorylid **D** und **17**. Dies kann auf den höheren Donorcharakter der PCP-Einheit im Gegensatz zur Methylgruppe zurückgeführt werden. Der Donorcharakter wird deutlich durch die kürzere P1-C1-Bindung (1.716 Å, **17**) der PCP-Einheit im Vergleich zur P-CH₃-Bindung im Phosphorylid **D** mit 1.799 Å^[215]. Aufgrund des +I-Effekts der vier Methylsubstituenten der Cp[#]-Einheit ist die P1-C2-Bindung bei **23** und **C** im Vergleich zu **D** und **17** erwartungsgemäß kürzer.

Innerhalb der Cp-Einheiten ist mit Werten zwischen 1.38 und 1.43 Å eine Bindungslängenvarianz der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu beobachten und liegt damit zwischen Werten, die für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.53-1.55 Å)^[216] und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (1.31-1.34 Å)^[216] typisch sind. Dabei kann festgestellt werden, dass genau zwei Bindungen (C3-C4 und C5-C6) kürzer sind als die drei anderen Bindungen.

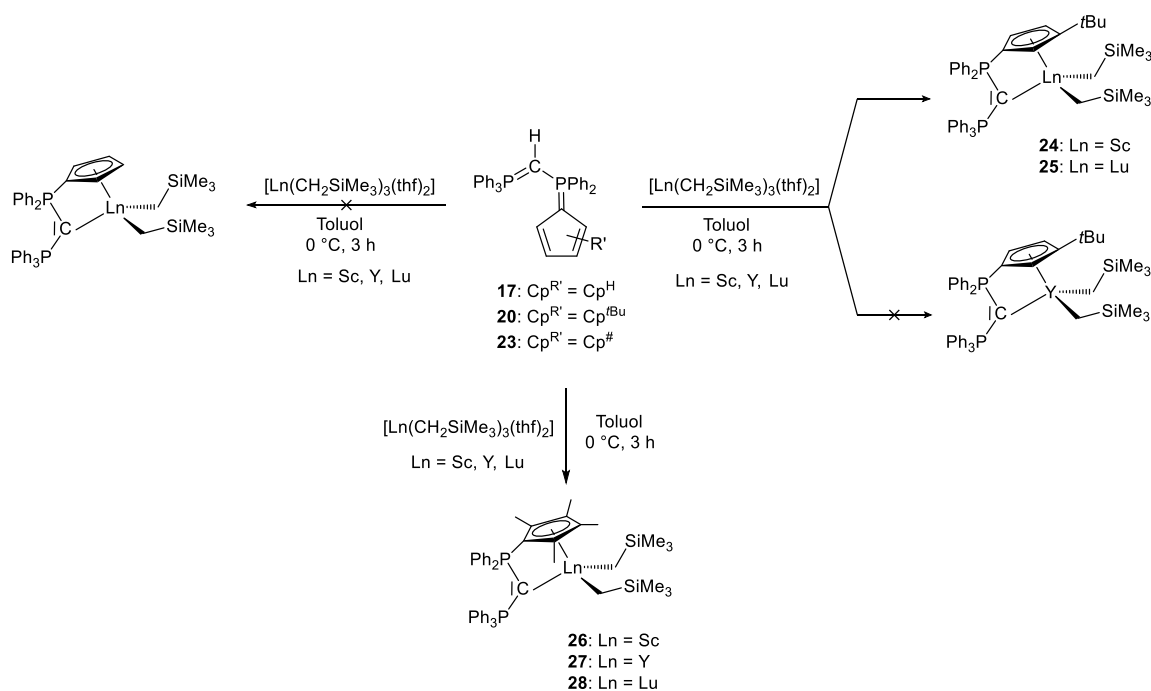
Der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, dass zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse die folgenden Resonanzformeln herangezogen werden können (Schema 38).



Schema 38: Mesomere Grenzformeln der Ylen-Form (links) und Ylid-Form (rechts) am Beispiel von **17**.

3.2.3 Darstellung von Dialkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle

Zum Vergleich des Einflusses der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Ligandenrückgrats und der Donorfähigkeit des zentralen Kohlenstoffatoms hinsichtlich der Koordination von Seltenerdmetallen wurden im Folgenden die drei Verbindungen **17**, **20** und **23** untersucht. Es wurden Alkaneliminierungsreaktionen durchgeführt (Schema 39), da bei dieser Route die reaktiven trialkylsubstituierten Präkursoren in der Lage sind, sehr schwach CH-acide Verbindungen zu metallieren.



Schema 39: Untersuchte Darstellung von Alkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle mit einer Carbodiphosphoran-Einheit als Donor-Funktion im Ligandenrückgrat.

Die Verbindungen **17**, **20** und **23** wurden in $0\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem Toluol zu einer gekühlten Lösung des entsprechenden Präkursors $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y, Lu}$) in *n*Hexan getropft. Nach drei Stunden Reaktionszeit bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ wurde mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle bei der Umsetzung von **17** lediglich eine Vielzahl von Signalen beobachtet. Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion ausgehend von **20** mit $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ zeigte eine unselektive Umsetzung. Alle weiteren Reaktionen verliefen selektiv. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt und nach Waschen mit *n*Hexan wurden die Produkte bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum getrocknet. Die Komplexe **24-28** wurden als hellbraune, temperatur- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe in Ausbeuten von 29-65% erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Aufgrund der thermischen Instabilität gelang die Elementaranalyse lediglich für den Scandium-Komplex **26**. Versuche der röntgenkristallographischen Untersuchung der Struktur zur näheren Betrachtung der Bindungssituation blieben erfolglos.

In allen ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **24-28** werden die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome (PPh_3 und PPh_2) im Vergleich zu den eingesetzten Liganden deutlich weiter im Hochfeld beobachtet (Tabelle 6). Demnach weisen die Phosphoratome infolge der Komplexierung eine deutlich höhere Elektronendichte auf, die aus der negativen Hyperkonjugation des p-Orbitals des freien Elektronenpaars am zentralen Kohlenstoffatom und den σ^* -Orbitalen der Phosphor-C_{Ph}-Bindungen resultiert. Die Hochfeldverschiebung kann zudem durch die erhöhte

Elektronendichte der monoanionischen Cp-Einheit und damit einhergehender höheren Elektronendichte am Phosphoratom begründet werden. Die Kopplungskonstanten der Phosphor-Phosphor-Kopplungen weisen geringere Werte im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen auf (Tabelle 6).

Tabelle 6: Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der *Constrained-Geometry*-Komplexe **24–28** und der Liganden **20** und **23** in den ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz, Benzol- d_6 , 300 K). Alle Signale, mit Ausnahme der des Yttrium-Komplexes **27** wurden als Dubletts detektiert.

Verbindung	Cp ^{R'}	Zentralatom	δPPh_3 / ppm	δPPh_2 / ppm	$^2J_{\text{PP}}$ / Hz
20	Cp ^{tBu}	-	20.3	8.3	30.4
24	Cp ^{tBu}	Scandium	11.9	3.2	12.3
25	Cp ^{tBu}	Lutetium	13.8	1.3	11.2
23	Cp [#]	-	20.0	3.4	34.5
26	Cp [#]	Scandium	12.0	0.85	7.5
27	Cp [#]	Yttrium	15.3-15.5	-3.6- -3.4	-
28	Cp [#]	Lutetium	13.4	-0.9	6.4

Aufgrund der zusätzlichen Yttrium-Phosphor-Kopplung werden die Phosphor-Signale von **27** als Multipletts detektiert, weswegen die Kopplungskonstante nicht bestimmt werden konnte. Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Yttrium-Verbindung **27** zeigte jeweils eine Vielzahl von überlagernden Signalen, weswegen von einer schnellen Zersetzungsreaktion ausgegangen wurde. Im Folgenden werden zur näheren Betrachtung die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren anhand der Scandium-Komplexe **24** und **26** erläutert. Die ^1H -NMR-Spektren der entsprechenden Scandium-Komplexe im Vergleich zu den eingesetzten Liganden sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 gezeigt.

Die Methylenprotonen der CH_2SiMe_3 -Gruppen sind diastereotop und somit magnetisch inäquivalent. Alle vier Methylenprotonen von **24** spalten jeweils in Form eines Dubletts auf, da zusätzlich der Einfluss der *tert*-Butylgruppe an der Cp-Einheit zum Tragen kommt und die Symmetrie erniedrigt wird (Abbildung 31, oben). Die Kopplungskonstanten liegen mit $^2J_{\text{HH}} \approx 10$ Hz in einer charakteristischen Größenordnung. Hingegen werden die Signale von **26** lediglich als zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = -0.61$ und -0.24 ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz detektiert (Abbildung 32, unten). Die CH_2SiMe_3 -Gruppen zeigen für **24** zwei Singulett mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.19$ und 0.37 ppm, während für **26** nur ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.32$ ppm mit einem Integral von 18 beobachtet wird. Auf die chemische Verschiebung der *tert*-Butylgruppe von **24** hat die Komplexierung keinen Einfluss, während die 2,3- und 4-positionierten Protonen der Cp-Einheit eine Tieffeldverschiebung erfahren. Die Signale der 3,4-positionierten Methylgruppen der Cp-Einheit von **26** sind ebenfalls tieffeldverschoben. Die *para*- und *meta*-positionierten Protonen

der Phenylgruppen werden bei beiden Scandium-Komplexen **24** und **26** im Gegensatz zum Liganden jeweils als Multipllett detektiert. Infolge der Komplexierung überlagern sich die Signale der *ortho*-positionierten Protonen bei **24** in nur einem Multipllett, die Multiplletts von **26** fallen nahezu ineinander.

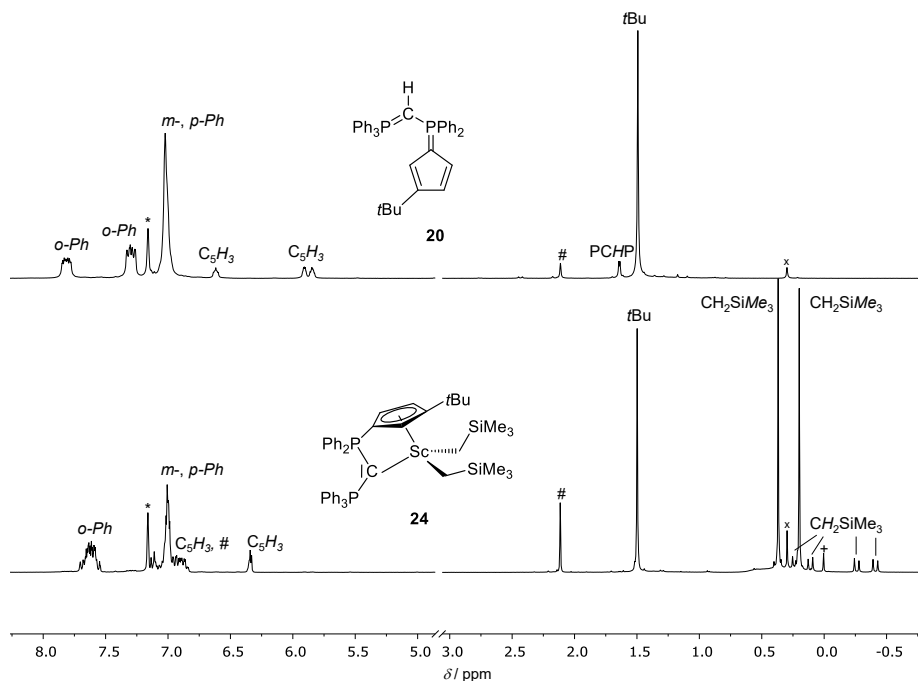


Abbildung 31: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (300.1 MHz, 300 K, Benzol-*d*₆) von **20** (oben) und **24** (unten). Das Restprotonensignal von Benzol-*d*₆ ist mit *, Lösungsmittelreste mit #, Schliff fett mit x und SiMe₄ mit + gekennzeichnet.

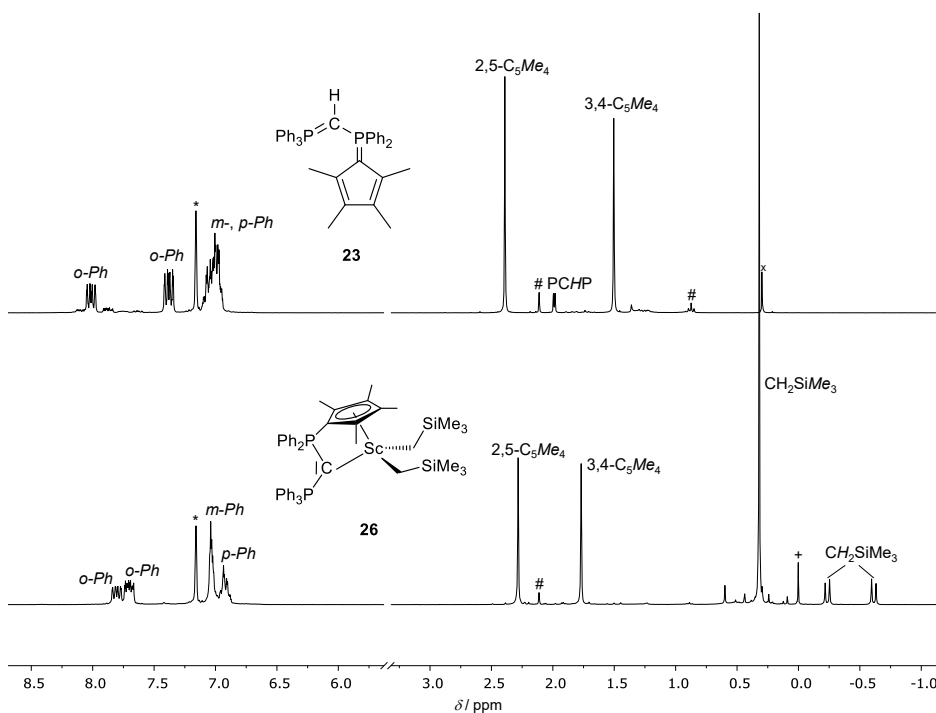
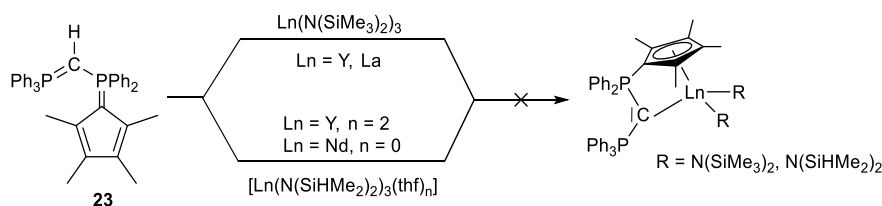


Abbildung 32: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (300.1 MHz, 300 K, Benzol-*d*₆) von **23** (oben) und **26** (unten). Das Restprotonensignal von Benzol-*d*₆ ist mit *, Lösungsmittelreste mit #, Schliff fett mit x und SiMe₄ mit + gekennzeichnet.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **24** werden für die Kohlenstoffatome der Methylengruppen (CH_2SiMe_3) zwei Singulett mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 36.5$ und 43.9 ppm detektiert, wobei für **26** ein Singulett mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 39.5$ beobachtet wird. Ähnliche Werte wurden in der Literatur beschrieben.^[193,194] Die CH_2SiMe_3 -Gruppen zeigen für beide Komplexe ein Singulett, welches typischerweise im Hochfeld detektiert wird. Alle anderen Signale werden aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung als Dubletts beobachtet. Die Kopplungskonstanten der Kohlenstoffatome der Cp-Einheit weisen für beide Komplexe **24** und **26** etwas geringere Werte im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen auf, was auf Verlängerung und Schwächung der Bindungen hindeutet und bei **24** zusätzlich deutlich durch die Abnahme der Kopplungskonstante der *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen um etwa 20 Hz. Aufgrund der Kopplung zu den unterschiedlichen Phosphoratomen wird für die Signale der Phenylkohlenstoffatome jeweils ein Signalsatz erhalten (PPh_2 und PPh_3). Auffällig hierbei ist, dass ein Signal, welches den *ortho*-ständigen Phenylkohlenstoffatomen von **24** zugeordnet werden kann, in ein Dublett vom Dublett aufgespalten wird. Aufgrund der Komplexierung kann die $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 10.5 Hz, als auch die $^4J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 3.9 Hz beobachtet werden, während im Fall des Liganden **20** lediglich eine $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung detektiert wurde. **26** weist keine Auffälligkeiten der Signale der *ortho*-Phenylkohlenstoffatome auf. Die quartären Kohlenstoffatome in 1-Position der Cp-Einheit sowie der PCP-Einheit werden bei keinem der Komplexe detektiert. Letzteres ist ein bekanntes und vielfach beschriebenes Problem bei Carbodiphosphoranen.^[158,207]

3.2.4 Versuch der Darstellung von *Constrained-Geometry*-Amido-Komplexen

Ausgehend von **23** wurde untersucht, ob mit den Präkursoren des Typs $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) *Constrained-Geometry*-Amido-Komplexe dargestellt werden können (Schema 40).



Schema 40: Versuchte Darstellung von *Constrained-Geometry*-Amido-Komplexen basierend auf **23**.

Für die Darstellung von Amido-Komplexen wurden der Ligand **23** und die Präkursoren des Typs $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) in Toluol aufgenommen und auf 70°C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen verfolgt. Es konnte kein Umsatz festgestellt werden, höhere Temperaturen von 100°C und längere Reaktionszeiten führten ebenfalls nicht zu einer Deprotonierung. Der große sterische Anspruch der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden schränkt die

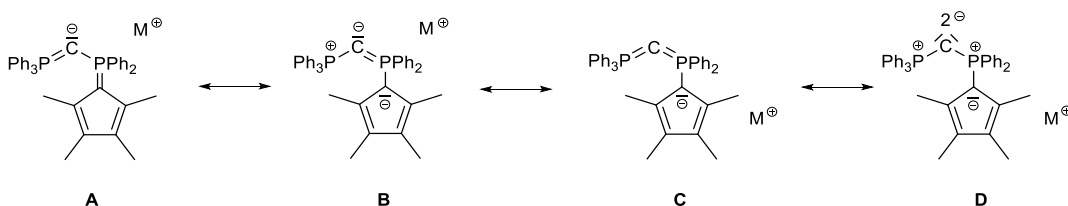
Reaktivität gegenüber Liganden mit ebenfalls großem sterischen Anspruch ein. Dies wurde beispielsweise für C_5Me_5 -Verbindungen beschrieben.^[217] Um die Aktivierungsbarriere sterisch unterdrückter Ligand-Austauschreaktionen herabzusetzen wurden von ANWANDER *et al.* alternative Bis(dimethylsilylamid)-Präkursoren des Typs $[Ln(N(SiHMe_2)_2)_3(thf)_n]$ ($Ln = Sc$: $n = 1$; $Ln = Y, La, Ce-Lu$: $n = 2$) vorgestellt.^[70]

Die Umsetzung des Liganden **23** mit $[Ln(N(SiHMe_2)_2)_3(thf)_n]$ ($Ln = Y, Nd$) erfolgte in Toluol zunächst bei Raumtemperatur. Nachdem kein Umsatz festgestellt werden konnte, wurden die Reaktionslösungen für 10 Tage auf 80 °C erhitzt und der Verlauf ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Jedoch fand auch hier keine Reaktion statt.

3.2.5 Versuch der Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen mittels Salzeliminierung

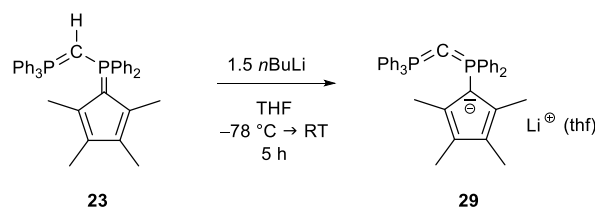
3.2.5.1 Darstellung von Alkalimetall-Verbindungen basierend auf **23**

Wie bereits beschrieben sind Alkalimetall-Verbindungen allgemein dafür bekannt, als Reagenz für Salzeliminierungsreaktionen zu fungieren. Im Folgenden wurde untersucht, ob ausgehend von $nBuLi$, KH und BnK die entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen auf Basis des Liganden **23** erhalten werden können. Im Allgemeinen können mehrere Resonanzstrukturen zur Beschreibung der Bindungssituation in den entsprechenden Alkalimetall-Verbindungen herangezogen werden (Schema 41).



Schema 41: Mögliche Resonanzstrukturen der Alkalimetall-Verbindungen basierend auf **23**.

Zur Darstellung der Lithium-Verbindung **29** wurde eine Lösung von **23** in THF bei –78 °C mit $nBuLi$ in $nHexan$ versetzt. Nachdem sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmte wurde nach vier Stunden ein vollständiger Umsatz festgestellt (Schema 42).

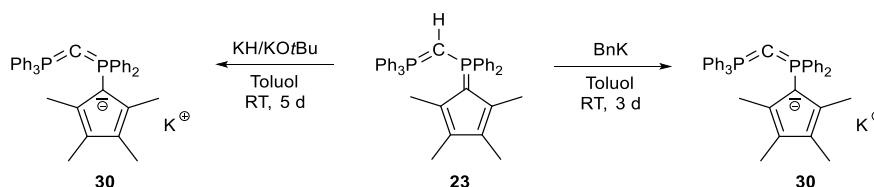


Schema 42: Darstellung der Lithium-Verbindung **29**.

Die sehr luft- und hydrolyseempfindliche Lithium-Verbindung **29** wurde als gelber Feststoff erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^7Li -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **29** zeigt zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -13.3$ und -1.6 ppm und einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 34.7$ Hz. Die Elektronendichte an den Phosphoratomen nimmt infolge der Deprotonierung zu, was wiederum auf den Effekt der negativen Hyperkonjugation zurückgeführt werden kann. Auf die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante hat die Deprotonierung jedoch keinen Einfluss.

Über ^1H -NMR-Spektroskopie kann nachgewiesen werden, dass ein THF-Molekül koordinierend gebunden ist. Des Weiteren erfahren die Methylgruppen der Cp-Einheit in 2,5-Position eine Hochfeldverschiebung, während die Methylgruppen in 3,4-Position etwas tieffeldverschoben sind, was auf eine veränderte Bindungssituation innerhalb des Cp-Rings hinweist. Damit einher geht eine Tieffeldverschiebung der Signale für die Kohlenstoffatome der Cp-Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Signale werden aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung als Dubletts detektiert. In Lösung war stets eine Rückbildung des Liganden **23** zu beobachten, was damit begründet werden kann, dass Carbodiphosphorane aufgrund ihrer hohen Basizität^[207] in der Lage sind, Lösungsmittelmoleküle wie THF zu deprotonieren.^[218] Umsetzungen in unpolare Lösungsmittel wie Toluol oder Hexan waren nicht zielführend.

Zur Darstellung der Kalium-Verbindung **30** wurden verschiedene Reaktionsführungen (Schema 43) untersucht, die in Tabelle 7 zusammengefasst sind.



Schema 43: Ausgewählte Beispiele von durchgeführten Synthesen zur Darstellung der Kalium-Verbindung **30**.

Tabelle 7: Durchgeführte Reaktionen zur Darstellung von Kalium-Verbindungen basierend auf den Liganden **17**, **20** und **23**. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind hervorgehoben.

Ligand	Kalium-Base	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit / h	Umsatz / % ^a
23	KN(SiMe ₃) ₂	Benzol- <i>d</i> ₆	RT	4	100
23	KN(SiMe ₃) ₂	Toluol	RT → 70 °C	2 → 4	58 → unselektiv
23	KH	Benzol- <i>d</i> ₆ /THF- <i>d</i> ₈	RT	16	65
23	KH/KOtBu	Toluol	RT	120	100
23	BnK	Toluol	RT	72	100
17	BnK	Toluol	RT	96	100
20	BnK	Benzol- <i>d</i> ₆	RT	-	0

^a Ermittelt anhand des Integralverhältnis (Ligand:Produkt) in den jeweiligen ³¹P-NMR-Spektren.

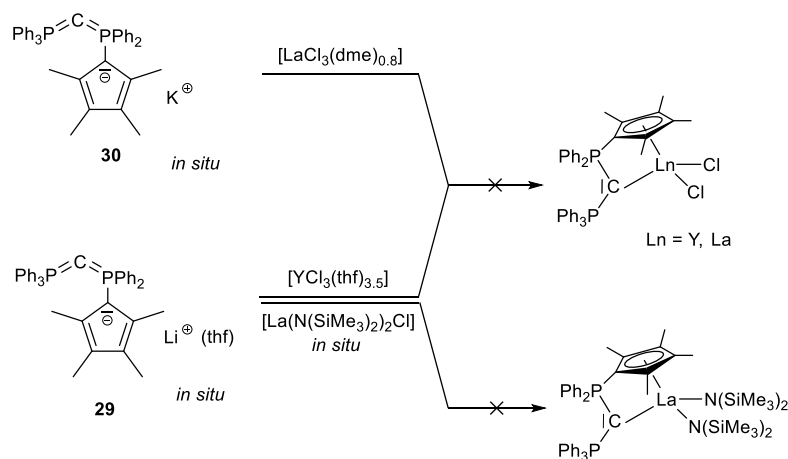
Die Deprotonierung ausgehend von **23** mit KN(SiMe₃)₂ wurde zunächst NMR-spektroskopisch untersucht. In Benzol-*d*₆ konnte nach vier Stunden bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz von **23** festgestellt werden. Die Übertragung auf einen 3.0 μmol-Ansatz war jedoch nicht zielführend. Bei Raumtemperatur konnte kein vollständiger Umsatz festgestellt werden und ein Erhitzen der Reaktionslösung führte zu einer unselektiven Reaktion. Mittels eines Überschusses an KN(SiMe₃)₂ gelang es zwar das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben, so dass mit dem Nebenprodukt HN(SiMe₃)₂ keine Rückreaktion zum Liganden eintrat. Die Abtrennung des überschüssigen KN(SiMe₃)₂ gelang jedoch nicht. Beim Einsatz von reinem Kaliumhydrid konnte lediglich ein Umsatz von 65% beobachtet werden. Mithilfe eines dreifachen Überschusses an Kaliumhydrid und zusätzlicher Aktivierung mit KOtBu wurde ein vollständiger Umsatz erzielt. Aufgrund gleicher Lösungseigenschaften des Produkts gelang eine Abtrennung des überschüssigen Kaliumhydrids durch Filtration und Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln jedoch nicht. Zur Optimierung der Synthese der Kalium-Verbindung **30** wurde die Reaktion ausgehend von Benzylkalium untersucht. Nach drei Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Die Kalium-Verbindung **30** wurde als orangefarbener Feststoff isoliert und wurde mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Versuche der Aufreinigung durch Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln führten stets zu einer Zersetzung des Produkts. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_p = -20.6$ und -5.1 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{PP} = 66.4$ Hz detektiert. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren gleichen denen der Lithium-Verbindung **29**. Die veränderte Bindungssituation innerhalb des Cp-Rings wird wiederum durch unterschiedliche Verschiebungen der Signale der Methylgruppen in den jeweiligen Spektren angezeigt. Beim Versuch die sterisch weniger anspruchsvollen Phosphorylide **17** und **20** mit Benzylkalium zu deprotonieren, wurde bei der Reaktion ausgehend von **17** in der ³¹P-NMR-

Reaktionskontrolle ein vollständiger Umsatz beobachtet. Eine Isolierung des Produktes gelang jedoch nicht. Ausgehend von **20** wurde keine Reaktion beobachtet.

3.2.5.2 Versuchte Salzeliminierungsreaktionen

Die Darstellung von Chlorido- und Amido-Komplexen über Salzeliminierungsreaktionen wurde im Folgenden untersucht. Die Reaktionen sind in Schema 44 gezeigt.

Ausgehend von der Lithium-Verbindung **29** sowie der Kalium-Verbindung **30** wurden Umsetzungen mit den entsprechenden Seltenerdmetallhalogeniden untersucht, um Komplexe des Typs $[\text{Ln}\{\text{Ph}_3\text{PCPh}_2\text{Cp}^\# \}\text{Cl}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) darzustellen. Als Triebkraft sollte hier die Bildung von Lithium- bzw. Kaliumchlorid genutzt werden. In beiden Fällen wurden die Alkalimetall-Verbindungen **29** und **30** *in situ* dargestellt und bei -78°C zu Suspensionen der Seltenerdmetallhalogenide in Diethylether bzw. THF getropft. Mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionskontrollen wurde nach 16 Stunden bzw. einer Stunde ein vollständiger Umsatz festgestellt. Die Reaktionen wurden derart aufgearbeitet, dass das Nebenprodukt über Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel des Filtrats im Feinvakuum entfernt wurde. Bei der Reaktionsführung in THF wurde zunächst das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, für eine bessere Fällung des Nebenprodukts, in Toluol aufgenommen.



Schema 44: Versuchte Darstellungen von Chlorido- und Amido-Komplexen der Seltenerdmetalle über Salzeliminierungsreaktionen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion mit $[\text{LaCl}_3(\text{dme})_{0.8}]$ werden neben Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 18.8$ und 25.9 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 15.2$ Hz auch die Signale des freien Liganden detektiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion mit $[\text{YCl}_3(\text{thf})_{3.5}]$ zeigt zwei Multipletts aufgrund der Phosphor-Yttrium-Kopplung. Die Signale werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -4.7$ und 10.1 ppm detektiert. Aufgrund komplexer

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren war eine vollständige Identifizierung der erhaltenen Verbindung nicht erfolgreich.

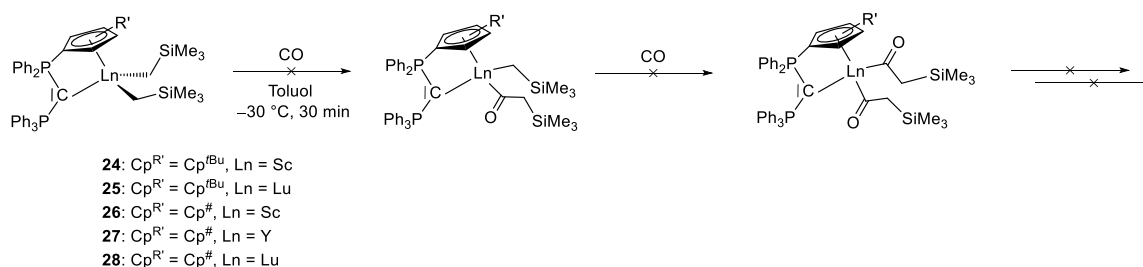
Wie in Unterkapitel 3.2.3 beschrieben war die Darstellung von Amido-Komplexen ausgehend von **23** und den Präkursoren des Typs $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) bzw. $[\text{Ln}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$) nicht zielführend. Daraufhin wurde versucht einen Amido-Komplex mittels Salzeliminierungsreaktion darzustellen. Die Lithium-Verbindung **29** (Unterkapitel 3.2.5.1) wurde *in situ* dargestellt und mit ebenfalls *in situ* generiertem $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}]$ zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 70°C in Toluol wurde ein Gemisch aus dem freien Liganden **23** und einer neuen Spezies erhalten. Diese zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum Dubletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -2.2$ und 1.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 18.8$ Hz. Durch eine Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen konnte keine selektive Umsetzung erzielt werden. Auch hier scheint das koordinierende THF zur Protonierung der Lithium-Spezies zu führen.

3.2.6 Untersuchungen zur Reaktivität von Dialkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle

3.2.6.1 Umsetzungen mit Kohlenstoffmonooxid

Eine Vielzahl an Alkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle sind in der Lage Kohlenstoffmonooxid (CO) zu insertieren. In der eigenen Arbeitsgruppe wurde beispielsweise von HANGALY eine Insertionsreaktion beobachtet.^[76] Für eine detailliertere Betrachtung sei auf das NPN-Kapitel verwiesen.

Im Folgenden wurden die Dialkyl-Komplexe **24–28** auf ihre Reaktivität gegenüber CO untersucht (Schema 45). Einfache Insertionen führen zu Acyl-Komplexen, die in der Literatur mit einer η^2 -Koordination über das Kohlenstoff- sowie das Sauerstoffatom der Carbonylfunktion beobachtet werden.^[219] Aufgrund der hohen Reaktivität der Komplexe zeigen sie eine variantenreiche Folgechemie. Beispielsweise könnte in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der zweiten Alkylgruppe ebenfalls ein CO-Molekül insertiert werden, was zu einem Bisacyl-Komplex führen würde.



Schema 45: Versuchte Insertionsreaktionen von CO in Metall-Kohlenstoffbindungen.

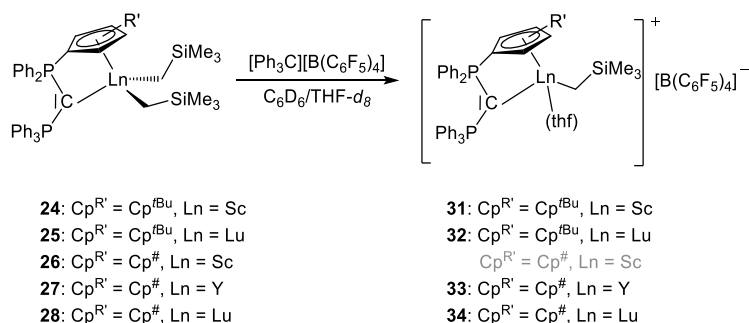
Die Alkyl-Komplexe wurden in Toluol aufgenommen, auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und CO wurde für 10 Minuten durch die Lösungen geleitet. ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzungen der Komplexe ausnahmslos unselektiv verliefen. Zumeist wurden die Resonanzen der eingesetzten Liganden in ihrer protonierten Form **20** und **23** detektiert, was sich vermutlich durch Feuchtigkeitsspuren im CO-Gas, trotz vorheriger Trocknung über konzentrierter Schwefelsäure und Calciumchlorid zurückführen lässt.

3.2.6.2 Darstellung von kationischen Spezies zum Einsatz in Polymerisationsreaktionen

In Polymerisationsreaktionen bestimmter Olefine, wie zum Beispiel Isopren sowie in der Polymerisation konjugierter Diene haben sich Dialkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle in den letzten zehn Jahren als hocheffiziente Präkatalysatoren erwiesen.^[121] Über die Abstraktion einer Alkylgruppe mithilfe verschiedener Bor-Verbindungen und Zugabe von Aluminiumalkylen erfolgt zumeist die Bildung der polymerisationsaktiven Spezies, wobei es sich um ein Mehrkomponentensystem handelt. Die Arbeitsgruppe um CUI verzeichnet auf diesem Gebiet insbesondere in der selektiven Polymerisation zu 3,4-Polyisopren große Erfolge (s. Einleitung).^[147]

Zur Generierung von kationischen Komplexen haben sich im Allgemeinen die Bor-Verbindungen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in der Literatur etabliert.^[45,141] Im Rahmen dieser Arbeit war die Bildung von kationischen Spezies mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ nicht erfolgreich. Stattdessen wurde das Borat $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ verwendet, wobei das Tritylium-Kation einen Alkyl-Liganden abstrahiert und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ein sterisch anspruchsvolles, schwach koordinierendes Gegenion bildet. Der Vorteil des Einsatzes von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ liegt darin, dass das gebildete Nebenprodukt $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ nicht in der Lage ist, die für die Polymerisation benötigte freie Koordinationsstelle zu besetzen.

Die Untersuchungen zur Darstellung von kationischen Spezies wurden jeweils im NMR-Maßstab in Benzol- d_6 durchgeführt, wobei die Dialkyl-Komplexe **24-28** und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ jeweils bei Raumtemperatur zusammen vorgelegt wurden (Schema 46). Da alle Produkte in nicht koordinierenden Lösungsmitteln unlösliche Öle bilden, wurde die Reaktionsmischung mit THF- d_8 versetzt, um die Löslichkeit der Produkte zu verbessern. Wahrscheinlich erfolgt dabei die Besetzung der freien Koordinationsstelle durch THF. Dies beobachtete HANGALY bei Polymerisationsreaktionen von Isopren mit CpPN- und Diiminophosphinato-Komplexen ausgewählter Seltenerdmetalle. Durch die Koordination des THFs an die *active site* wurde das Katalysatorsystem deaktiviert. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur diskutiert, und strukturell nachgewiesen.^[76,144]



Schema 46: Durchgeführte Reaktionen zur Darstellung von kationischen Monoalkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle. Die Reaktion ausgehend von **26** war nicht erfolgreich (grau dargestellt).

Die Umsetzung des Scandium-Komplexes **26** mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ verlief unselektiv, was an einer Vielzahl von Signalen im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden konnte. Bei allen anderen Umsetzungen wurde umgehend die kationische Spezies erhalten. Die Charakterisierung von **31-34** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-, ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Die Resonanzen in den ^{31}P -NMR-Spektren sind in Tabelle 8 gegenübergestellt. Im Allgemeinen kann der Trend beobachtet werden, dass die Signale der PPh_3 -Gruppe ins Tieffeld und die Signale der PPh_2 -Gruppe aller kationischen Verbindungen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen ins Hochfeld verschoben sind.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz, Benzol- d_6 /THF- d_8 (5/1), 300 K) der eingesetzten Dialkyl-Komplexe **24**, **25**, **27** und **28** mit den entsprechenden erhaltenen kationischen Spezies **31-34**.

Zentralatom	Cp ^{R'}	Verbindung	δPPh_3 / ppm	δPPh_2 / ppm	$^2J_{\text{PP}}$ / Hz
Scandium	Cp ^{tBu}	24	11.9	3.2	12.3
		31	19.6	−0.3	15.8
Lutetium	Cp ^{tBu}	25	13.8	1.3	11.2
		32	17.2	−2.7	9.8
Yttrium	Cp [#]	27	15.3 bis 15.4	−3.4 bis −3.6	-
		33	18.1 bis 18.3	−2.5 bis −3.5	-
Lutetium	Cp [#]	28	13.4	−0.9	6.4
		34	18.7	−2.7	8.1

Infolge der Abstraktion einer Alkylgruppe wird die Elektronendichte am triphenylsubstituierten Phosphoratom des Ligandenrückgrats verringert, während durch den negativen hyperkonjugativen Effekt die Elektronendichte am Phosphoratom der PPh_2 -Gruppe erhöht wird, was die Hochfeldverschiebung bedingt. Auf die jeweilige Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante hat die Alkylabstraktion lediglich einen geringen Einfluss. Ein Trend bezüglich der Größe der Ionenradien der Seltenerdmetalle wird nicht beobachtet. Die Signale der kationischen Yttrium-Verbindung **33**

werden analog zur Ausgangsverbindung, aufgrund der Phosphor-Yttrium-Kopplung, in Form von Multipletts detektiert.

In den ^1H -NMR-Spektren fällt die Resonanz der Methylengruppe jeweils in ein Singulett zusammen,^[76] mit Ausnahme der des Yttrium-Komplexes **33**. Das Signal wird aufgrund der Kopplung zum NMR-aktiven Yttriumkern als Dublett beobachtet. Die Signale werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = -0.27$ bis -0.24 ppm detektiert und erfahren demnach im Vergleich zu den Edukten eine Tieffeldverschiebung. Das zugehörige Signal des Kohlenstoffatoms der entsprechenden Methyleinheit konnte für die Scandium-Verbindung **31** detektiert werden, das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 46.6$ ppm. Eine Koordination von THF-Molekülen kann nicht eindeutig belegt werden, zum einen aufgrund von Überlagerungen, zum anderen da sich die chemischen Verschiebungen nicht signifikant ändern. Die Signale der Substituenten der Cp-Einheiten verschieben sich ins Hochfeld. Das Signal der *tert*-Butylgruppe der Scandium-Verbindung **31** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.24$ ppm detektiert, während das Signal der Ausgangsverbindung **24** bei $\delta_{\text{H}} = 1.49$ ppm beobachtet wird. Analog verhält es sich bei den Methylgruppen der Cp-Einheit der Lutetium-Verbindung **34**. Die Signale erfahren ebenfalls eine Hochfeldverschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.79$ bzw. 2.27 ppm (**28**) zu $\delta_{\text{H}} = 1.43$ bzw. 1.86 ppm.

In den ^{11}B -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren werden die charakteristischen Signale für das Borat-Anion detektiert, was als deutlicher Hinweis gesehen werden kann, dass sich ein *outer-sphere*-Ionenpaar gebildet hat.^[220] Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird jeweils ein Singulett bei $\delta_{\text{B}} \approx -16$ ppm detektiert. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigten drei Signale, die aufgrund der Fluor-Fluor-Kopplung in zwei Triplets und ein Dublett aufspalten. Beispielsweise zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum der kationischen Scandium-Verbindung **31** ein Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{F}} = -166.3$ ppm mit $^3J_{\text{FF}} = 16.4$ Hz für das *meta*-ständige Fluoratom und ein weiteres Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{F}} = -162.5$ ppm mit $^3J_{\text{FF}} = 20.8$ Hz für das *para*-ständige Fluoratom. Hingegen zeigt das *ortho*-positionierte Fluoratom ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{B}} = -131.8$ ppm mit $^3J_{\text{FF}} = 11.2$ Hz.

Die beschriebenen kationischen Monoalkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle **31-34** wurden im Folgenden als wesentliche Komponente eines Katalysatorsystems auf ihre katalytische Aktivität in der Polymerisation von Isopren untersucht.

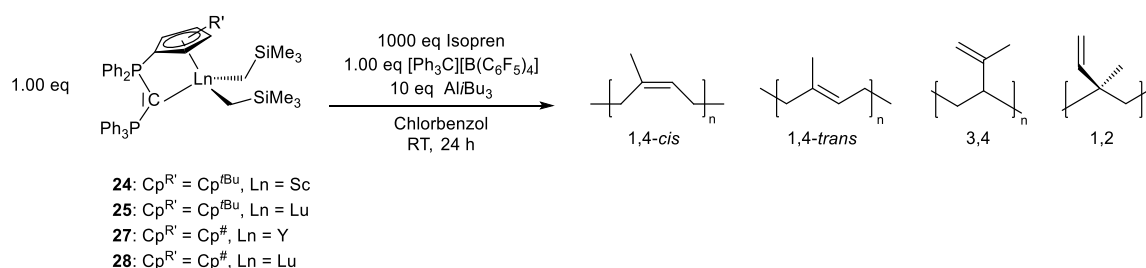
3.2.6.3 Polymerisation von Isopren

Typische, literaturbekannte Katalysatorsysteme für die Polymerisation von Isopren basierend auf Seltenerdmetall-Dialkyl-Komplexen bestehen aus drei Komponenten. Neben dem Seltenerdmetall-Komplex der als Präkatalysator fungiert und einer LEWIS- oder BRØNSTED-Säure, welche die Alkylgruppe abstrahiert, wird zumeist zusätzlich eine alkylsubstituierte Aluminiumverbindung als

Cokatalysator zur Aktivierung der kationischen Spezies benötigt. Da die Reihenfolgen der Zusammengabe und die Reaktionsbedingungen in der Literatur vielfältig sind, wurde die aktive katalytische Spezies bisher nur vereinzelt nachgewiesen (s. Einleitung).

Im Rahmen dieser Arbeit bestand das Mehrkomponentensystem aus einem der Komplexe **24**, **25**, **27** oder **28**, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und Tri-*iso*-butylaluminium ($\text{Al}i\text{Bu}_3$). Die allgemeine Durchführung ist in Schema 47 gezeigt.

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel gewählt, da dieses eine ausreichende Polarität aufweist alle salzartigen Verbindungen in Lösung zu bringen. Außerdem verfügt Chlorbenzol lediglich über ein geringes Koordinationsvermögen, wodurch THF als Lösungsmittel umgangen werden kann.



Schema 47: Allgemeine Darstellung von Polyisopren mit möglichen isomeren Produkten jeweils ausgehend von einem der Dialkyl-Komplexe **24**, **25**, **27** bzw. **28**.

Die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien wurde derart gewählt, dass der Präkatalysator (1.00 eq) in Chlorbenzol vorgelegt und umgehend mit Isopren (1000 eq) versetzt wurde. Dies bietet den Vorteil, dass die jeweilige kationische Spezies direkt nach ihrer Bildung durch die Wechselwirkung des Isoprens mit dem Metallzentrum stabilisiert wird. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.00 eq) wurde anschließend als Lösung in Chlorbenzol zugegeben. Als letzter Schritt erfolgte die Zugabe von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (10 eq), wodurch die Reaktion gestartet wurde. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von nicht absolutiertem Toluol beendet, um überschüssiges Aluminiumorganyl zu deaktivieren. Polyisopren wurde in HCl-saurem Methanol ausgefällt, welches zur Stabilisierung mit einem Radikalfänger versetzt war, wobei 2,4-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol eingesetzt wurde.

Die Anteile der jeweiligen Isomere, die sogenannte Mikrostruktur des Polyisoprens wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert. Diese Methode wird standardmäßig in der Literatur angewandt, daneben kann aber auch die IR-Spektroskopie^[221] und die ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[144,222] verwendet werden, wobei bei letztgenannter Methode eine quantitative Analyse erschwert ist. Dies liegt in der geringen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops und der langen Relaxationszeit des Kerns

begründet. Im ^1H -NMR-Spektrum können die Resonanzen der sp^2 -gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden (Abbildung 33).^[223]

Das Signal der Methylgruppe des 1,2-Polyisoprens würde eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.9$ ppm aufweisen, wurde aber bei keiner der durchgeführten Reaktionen beobachtet. Die Signale der weiteren Isomere überlagern in einem Bereich von $\delta_{\text{H}} = 1.5$ -1.7 ppm. Die Integralbestimmung der sich überlagernden Signale erfolgte mittels sogenannter Linienformanalyse des Programms MNOVA.^[224] Die Ergebnisse der entsprechenden Polymerisationsreaktionen sind in Tabelle 9 gezeigt.

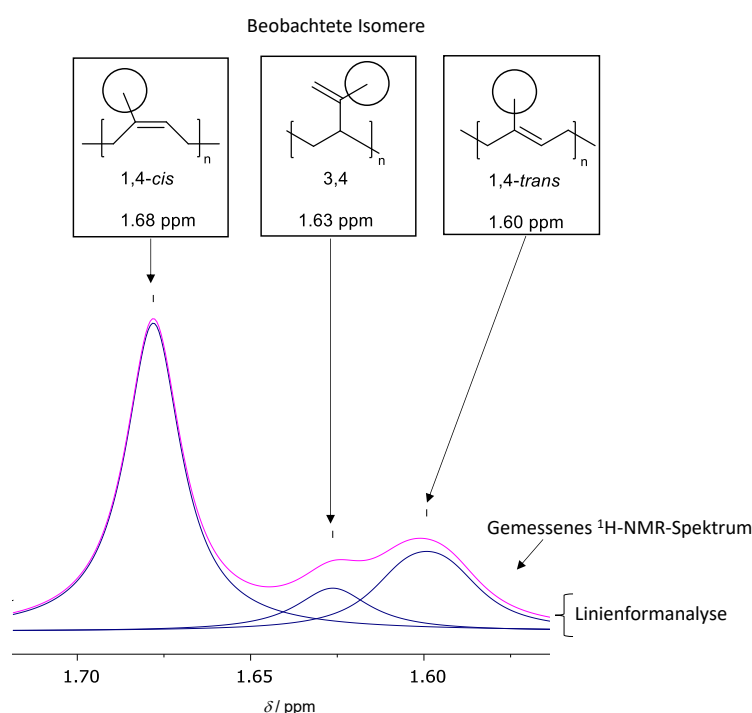


Abbildung 33: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des mit **27** dargestellten Polyisoprens (300.1 MHz, CDCl_3 , 300 K) mit beispielhafter Auswertung der Mikrostruktur.

Tabelle 9: Gesamtausbeute an Polyisopren und Anteile der jeweiligen Isomere.^a Die besten Ergebnisse sind mit einem blauen Kasten umrahmt.

Präkatalysator	Ausbeute	1,4- <i>cis</i>	3,4	1,4- <i>trans</i>	1,2
$[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 24 ^b	29	74	11	15	0
$[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 24	94	48	33	19	0
$[\text{Lu}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 25	30	61	21	17	0
$[\text{Y}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\#}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 27	31	64	12	24	0
$[\text{Lu}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\#}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 28	35	46	29	25	0

^a Alle Angaben in %. ^b Reaktion wurde nur mit Zugabe des Borats ohne den Cokatalysator $\text{Al}(\text{iBu})_3$ durchgeführt.

Alle untersuchten Präkatalysatoren zeigten Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren und die Selektivität zum 1,4-*cis*-Isopren war im Vergleich zu den anderen Isomeren am höchsten. Keiner der Präkatalysatoren zeigte eine Aktivität ohne Zugabe des Borats und des Cokatalysators. Wurde nur auf den Cokatalysator verzichtet, zeigte lediglich der Scandium-Komplex **24** eine Aktivität. Mit 74% wurde die höchste 1,4-Selektivität erreicht, allerdings nur mit einer Ausbeute von 29%. Somit ist in diesem Fall bereits die kationische Spezies ohne Aktivierung durch $\text{Al}i\text{Bu}_3$ fähig, Isopren zu polymerisieren. Dies ist in der Literatur bekannt, wobei HOU *et al.* durch alleinigen Einsatz einer kationischen Spezies eines Yttrium-Komplexes auf Basis eines Amidinat-Liganden isotaktisches 3,4-Polyisopren erhielten, während die Zugabe des Cokatalysators selektiv 1,4-*cis*-Polyisopren lieferte.^[225] Eine nahezu quantitative Ausbeute wurde bei der Reaktion des Dreikomponentensystems ausgehend vom Scandium-Komplex **24** erzielt, während die Ausbeuten des erhaltenen Polyisoprens der Dreikomponentensysteme ausgehend von **25**, **27** und **28** lediglich bei etwa 30% lagen. Der Lutetium-Komplex **25** sowie der Yttrium-Komplex **27** zeigten mit Zugabe von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ mit 61% und 64% ähnlich moderate 1,4-*cis*-Selektivitäten wie **24**, während der Lutetium-Komplex **28** lediglich 46% des 1,4-*cis*-Isoprens lieferte. Die höchste 3,4-Selektivität aller Reaktionen verzeichnet ebenfalls die Reaktion des Scandium-Komplexes **24**, liegt jedoch lediglich bei mäßigen 33%. Eine mögliche Ursache liegt in dem kleinen Ionenradius des Scandiums, wodurch die Isoprenmoleküle zumeist mit der sterisch weniger anspruchsvollen 3,4-Doppelbindung koordinieren können. Die Mikrostruktur des 1,2-*trans*-Polyisoprens konnte bei keiner Reaktion beobachtet werden, die 1,4-*trans*-Selektivitäten fallen im Allgemeinen nur mäßig aus.

In weiterführenden Arbeiten könnte das Potential der Komplexe auf Basis der cyclopentadienyl-substituierter Carbodiphosphoran-Liganden in der Isoprenpolymerisation weiterführend untersucht werden. Zum einen könnte die Reihenfolge der Zugabe variiert werden, zum anderen beispielsweise die BRØNSTED-Säure $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zur Generierung der kationischen Spezies eingesetzt werden. Auch eine Variation der Aluminium-Spezies könnte untersucht werden. Da in naher Zukunft bioabbaubare Polymere priorisiert werden, könnte die Aktivität dieser neuen potentiellen Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von *rac*-Lactid untersucht werden.

3.3 *Ansa*-Metallocene

3.3.1 Phosphorverbrückte *ansa*-Metallocene

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Koordinationschemie der phosphorverbrückten *ansa*-Metallocene (CpPCp) untersucht, welche bereits in der eigenen Masterarbeit^[226] sowie der Dissertation von BÖTTGER behandelt wurde.^[116] Es wurden Liganden- und Komplexsynthesen

optimiert sowie das Koordinationsverhalten gegenüber Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersucht. Im Folgenden werden ausgewählte Beispiele mit dem Fokus auf den beiden Cyclopentadienylidenphosphoranen **35** und **36** diskutiert (Abbildung 34). Diese weisen ein symmetrisches Ligandenrückgrat auf und unterscheiden sich im sterischen Anspruch der Cp-Einheiten und Reaktivität hinsichtlich ihrer CH-Acidität.

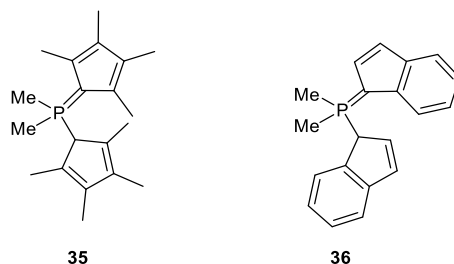
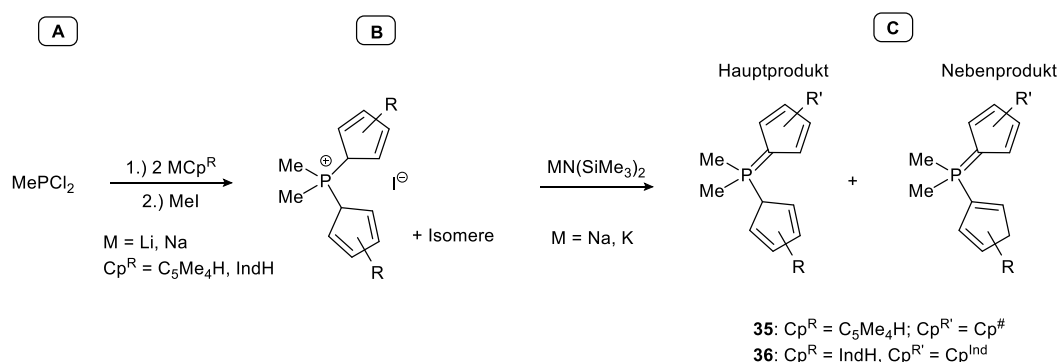


Abbildung 34: Verwendete Cyclopentadienylidenphosphorane **35** und **36** zur Synthese von phosphorverbrückten *ansa*-Metalloenen.^[116]

Die Cyclopentadienylidenphosphorane **35** und **36** wurden angelehnt an eine literaturbekannte Route von BRINTZINGER *et al.* dargestellt, wobei **35** erstmalig von BÖTTGER in seiner protonierten Form isoliert werden konnte.^[114,116] Die Synthese verläuft im Allgemeinen ausgehend von dihalogenierten alkyl- oder arylsubstituierten Phosphinen, in dem hier erläuterten Fall MePCl_2 , welches zunächst mit zwei Äquivalenten eines Alkalicyclopentadienids (MCp^{R}) umgesetzt wurde (Schema 48, **A**). Dabei agiert dieses als Nukleophil unter Substitution des entsprechenden Alkalisalzes, was die Triebkraft der Reaktion darstellt. Die anschließende Quaternisierung mit Methyljodid führt zum entsprechenden Phosphoniumsalz **B**, welches mit metallorganischen Basen, wie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Cyclopentadienylidenphosphoran **C** dehydrohalogeniert wird.



Schema 48: Darstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Cyclopentadienylidenphosphorane **35** und **36**.

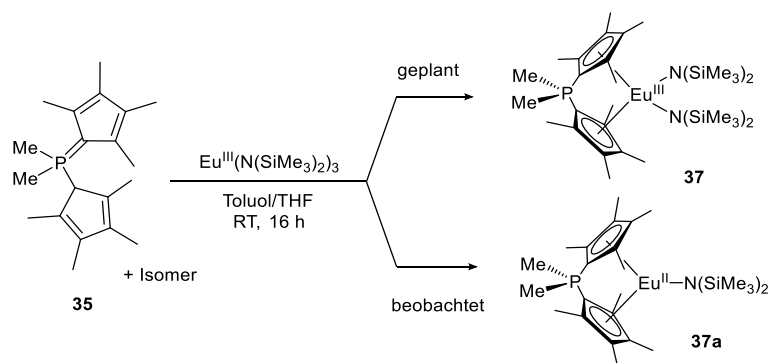
Die Verbindungen **35** und **36** wurden jeweils als zwei Isomere erhalten, wobei interessanterweise das thermodynamisch ungünstigere allylische Isomer als Hauptprodukt vorliegt (Schema 48, C).⁹ Die Isomere können durch [1,5]-prototrope Umlagerung ineinander überführt werden (s. Unterkapitel 3.2.2.1). Für anschließende Umsetzungen wurde stets das Isomerengemisch eingesetzt, da durch die Metallierungen bzw. Deprotonierungen die Bildung von Isomeren durch Protonenshifts unterbunden wird. Die erhaltenen Komplexe wiesen zumeist symmetrische Strukturen auf.

Die Verbindungen **35** und **36** wurden mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die Daten stimmen mit denen von BÖTTGER überein,^[116] ein LIFDI-Massenspektrum mit hochaufgelöstem Molekülionenpeak von **36** konnte im Rahmen dieser Arbeit ergänzt werden.

3.3.1.1 Darstellung eines phosphorverbrückten *ansa*-Metallocens des amidosubstituierten Europiums auf Basis von **35**

In vorherigen Arbeiten von BÖTTGER fungierte **35** als Templat für einige Erdalkalimetalle und ausgewählte Seltenerdmetalle, wie beispielsweise Calcium und Ytterbium zur Darstellung von Amido-Komplexen.^[116]

Im Folgenden wurde das Potential von **35** einen molekularen Komplex des Europiums über eine Amineliminierungsreaktion darzustellen, untersucht (Schema 51).



Schema 49: Beobachtete Reaktion von **35** mit $\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ bei Raumtemperatur.

Das Cyclopentadienylidenphosphoran $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{Cp}^\#)$ **35** und $\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ reagierten in einem Toluol/THF-Gemisch bei Raumtemperatur und 16 Stunden vollständig zu einer neuen

⁹ Die Anteile der einzelnen Isomere wurden anhand des Integralverhältnis im ³¹P-NMR-Spektrum ermittelt.

35: $\delta_{\text{P}} = -11.1$ und 1.1 ppm im Verhältnis 1:2 (allylisch:vinyllisch), **36:** $\delta_{\text{P}} = -8.3$ und 6.2 ppm im Verhältnis 1:1.5 (allylisch:vinyllisch). Beide NMR-Spektren wurden in Benzol-*d*₆ gemessen (101.2 MHz, 300 K).

Spezies. Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von Eu(III) (f^7) wurde kein Signal mehr bei der ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle detektiert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Feinvakuum entfernt, wodurch ein orangefarbener Feststoff erhalten wurde. Eine Festkörperstruktur sollte Aufschluss über die Bindungsverhältnisse geben. Geeignete orangefarbene Einkristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung wurden aus der Reaktionslösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigte die Bildung einer zweiwertigen Europium-Verbindung, wobei das Zentralatom neben den $\text{Cp}^\#$ -Einheiten des Liganden nur noch von einem $\text{N}(\text{SiMe}_3)$ -Liganden koordiniert wird (Abbildung 35). Mittels einer elementaranalytischen Untersuchung des orangefarbenen Hauptprodukts konnte die Bildung eines reduzierten Monoamido-Eu(II)-Produkts allerdings nicht eindeutig belegt werden.

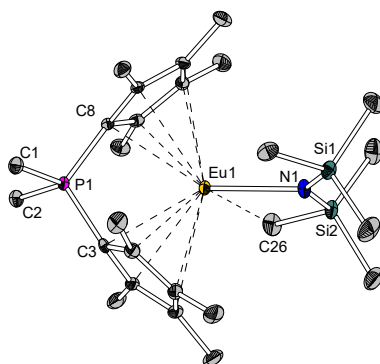


Abbildung 35: Molekülstruktur von **37a**. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Eu1-C3 2.804(5), Eu1-C4 2.825(5), Eu1-C5 2.888(5), Eu1-C6 2.905(5), Eu1-C7 2.847(5), Eu1-C8 2.808(5), Eu1-C9 2.842(5), Eu1-C10 2.895(5), Eu1-C11 2.896(6), Eu1-C12 2.846(6), Eu1-N1 2.425(4), Eu1-C26 3.058(6), Eu1-C21 3.306(7), C1-P1 1.796(6), C2-P1 1.800(6), C3-P1 1.782(6), C8-P1 1.776(5), C3-C7 1.440(7), C3-C4 1.445(8), C4-C5 1.408(7), C5-C6 1.413(8), C6-C7 1.401(7); C1-P1-C2 100.2(3), C8-P1-C3 109.7(2), P1-C3-Cpⁱ 160.94(4), P1-C8-Cpⁱ 160.98(4), Cpⁱ-Eu-Cpⁱ 113.92(8), Eu1-N1-Si1-C26 0.54(3), Eu1-N1-Si1-C21 1.44(3), E1-E2 72.03(3).

Die Europium-Verbindung **37a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Im Festkörper liegt eine *ansa*-Metallocen-Struktur vor, das Europiumatom wird von beiden $\text{Cp}^\#$ -Einheiten in einem η^5 -Modus sowie einem $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden koordiniert.

Aufgrund der durchschnittlichen Bindungslänge von 1.42 Å und der geringen Varianz der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb der $\text{Cp}^\#$ -Einheiten von maximal 0.04 Å kann auf einen aromatischen Charakter geschlossen werden. Die Europium-Kohlenstoff-Abstände zu den Kohlenstoffatomen der $\text{Cp}^\#$ -Einheiten (C_{Cp}) variieren von 2.804(5) und 2.905(5) Å. Sie weisen einen durchschnittlichen Wert von 2.89 Å auf und liegen somit zwischen den entsprechenden Abständen die in den isostrukturellen analogen Verbindungen des Ytterbiums (2.48 Å)

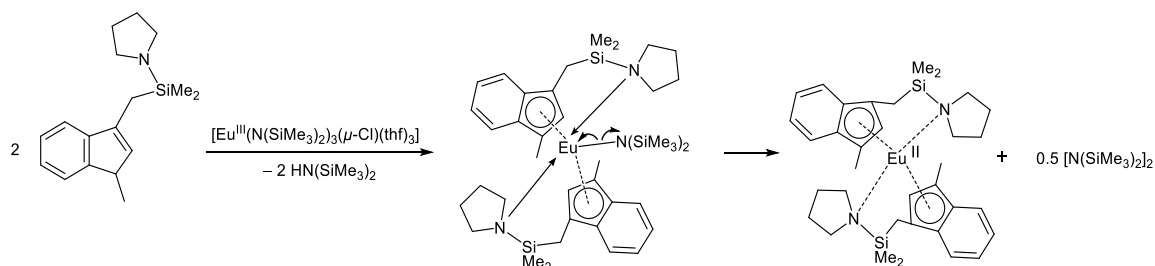
beziehungsweise Calciums (2.76 Å) und Bariums (3.04 Å) gefunden wurden.^[116] Dies entspricht den Erwartungen, da der Ionenradius des zweiwertigen Europiums mit 1.17 pm genau zwischen den Ionenradien der genannten Metalle (Ca^{2+} : 100 pm, Yb^{2+} : 102 pm, Ba^{2+} : 135 pm) einzuordnen ist.^[4] Die Europium- C_{Cp} -Abstände in unverbrückten Metallocenen des Europiums sind geringfügig kürzer. Beispielsweise liegt der Durchschnittswert von $\text{Eu}\{(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2)(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$ bei 2.83 Å und von $\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei 2.82 Å.^[227,228] Dies war aufgrund des verbrückten und somit starren Ligandenrückgrats zu erwarten und begründet auch größeren Differenzen der Europium- C_{Cp} -Abstände untereinander im Vergleich zu den unverbrückten Metallocenen. Durch den Einfluss der verbrückenden PMe_2 -Einheit sind die Europium- C_{Cp} -Abstände zu C3 und C8 mit 2.804(5) und 2.808(5) Å erwartungsgemäß am kleinsten.

Die Phosphor- C_{Cp} -Bindungslängen liegen mit P1-C3 1.782(6) Å und P1-C8 1.776(5) Å zwischen einer Phosphor-Kohlenstoff-Einfach- und einer Doppelbindung (vgl. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$: (P-CPh) 1.823(5) Å, (P=C) 1.659(8) Å).^[214] Die Europium-Stickstoff-Bindungslänge ist mit 2.43 Å länger verglichen mit $\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ mit 2.26 Å und einem Europium-Diamido-Komplex auf Basis eines Bis-*N*-Heterocyclischen Carbens mit 2.35 Å, was sich auf den hohen sterischen Anspruch des Ligandenrückgrats zurückführen lässt.^[229,230] Aufgrund des kleineren Ionenradius sind die Metall-Stickstoff-Bindungen des analogen Ytterbium- und Calcium-Komplexes ebenfalls kürzer. Zudem ist der Abstand des Europiumatoms zu einer Methylgruppe der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden mit 3.058(6) Å (Eu1-C26) gegenüber den anderen Methylgruppen vergleichsweise kurz, was auf eine agostische Wechselwirkung hindeutet.^[231] Vergleichbare Abstände werden in den analogen Strukturen des Ytterbiums, Calciums und Bariums ebenfalls beobachtet.^[116] Agostische Wechselwirkung in zweiwertigen Europium-Amido-Komplexen wurden bis *dato* noch nicht beschrieben, während in der Literatur beispielsweise von NIEMEYER solche Wechselwirkungen in Ytterbium- und Yttrium-Diamido-Komplexen diskutiert wurden.^[232] Die agostische Wechselwirkung führt zu einer Planarisierung der Ebene, der Torsionswinkel der Atome Eu1-N1-Si2-C26 beträgt 0.5(4)°.

Der Winkel zwischen den Ebenen, die durch die Cp- Einheiten aufgespannt werden beträgt 72.0°, womit der Europium-Komplex **37a** aufgrund des kleineren Ionenradius ein entspannteres Ligandenrückgrat aufweist verglichen mit dem isostrukturellen Calcium-Komplex mit einen Winkel von 69.3°. Die Cp-Einheiten sind mit jeweils 160.9° (P1-C3-Cpⁱ und P1-C8-Cpⁱ) ähnlich stark verkippt wie in dem vergleichbaren Ytterbium- und Calcium-Komplex (jeweils ≈ 160°). Der Barium-Komplex zeigt aufgrund des großen Radius und dadurch resultierendem Platzanspruch unterschiedliche Verkipnungen der Cp-Einheiten, was sich in der Werten der Winkel niederschlägt (159.7 und 165.4°).^[116]

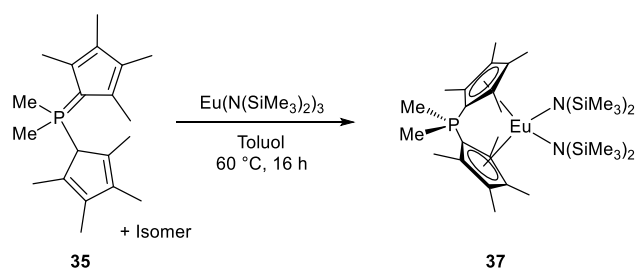
ZALKIN *et al.* beobachteten, dass bei einer Reaktion von EuCl_3 mit NaCp^* Europium(III) unter Bildung von $[\text{Eu}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)_2(\text{thf})(\text{OEt}_2)]$ zu Europium(II) reduziert wurde.^[233] WANG *et al.* setzten eine Indenyl-Verbindung mit $[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{thf})_3]$ bei 60 °C in Toluol um und beschrieben

eine homolytische Spaltung einer Europium-Stickstoff-Bindung unter Amineliminierung (Schema 50).^[234] Sie erhielten ein monomeres Produkt, welches ein zentrales Europiumatom(II) aufwies. Der Mechanismus wurde aufgrund einer massenspektrometrischen Untersuchung postuliert, bei welcher das Kupplungsprodukt $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ detektiert wurde. Dieses lagert sich aus zwei Radikalen zusammen, die unter Übertragung eines Elektrons auf das dreiwertige Europium abgespalten werden.



Schema 50: Postulierter Reaktionsmechanismus der Reduktion von Eu(III) zu Eu(II) unter Bildung von $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.^[234]

In dieser Arbeit konnte ein derartiges Kupplungsprodukt mittels einer massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionslösung nicht nachgewiesen werden. Ein analoger Versuch zur gezielten Darstellung der Europium(II)-Verbindung unter Erhitzen der Reaktionslösung führte laut elementaranalytischer Untersuchung selektiv zum Diamido-Komplex **37**, der als orangefarbener Feststoff erhalten wurde (Schema 51). Ob sich durch Einstrahlung von UV-Licht oder durch die Verwendung von $\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ selektiv die Bildung der Europium(II)-Verbindung **37a** beobachten lässt, sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

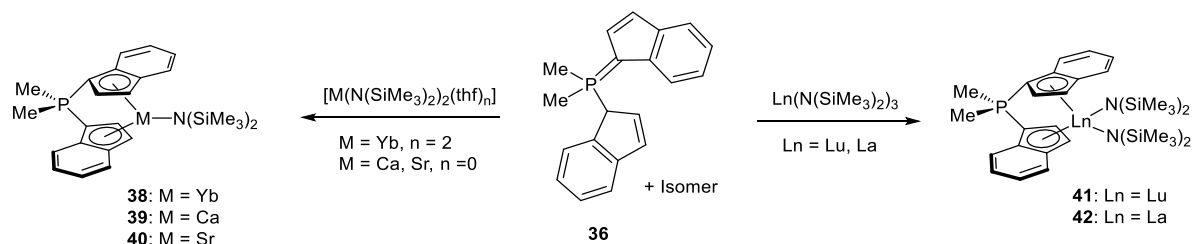


Schema 51: Darstellung des Europium-Amido-Komplexes **37**.

3.3.1.2 Darstellung von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen auf Basis von **36**

BÖTTGER zeigte in seiner Dissertation, dass der CpPCp-Ligand **36** über Amineliminierungsreaktionen sowohl die zweiwertigen Metalle Ytterbium und Barium als auch das dreiwertige

Lanthan koordinieren kann.^[116] Während die zweiwertigen Komplexe lediglich über eine NMR-Reaktion nachgewiesen wurden, konnte der dreiwertige Lanthan-Komplex in einem 0.3 mmol-Ansatz als grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 71% isoliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen der Verbindungen im 0.3 mmol-Ansatz durchgeführt, um über röntgenkristallographische Untersuchungen Aufschluss über die Molekülstrukturen im Festkörper zu bekommen. Des Weiteren sollte die Darstellung neuer Seltenerd- und Erdalkalimetall-Komplexe evaluiert werden (Schema 52).



Schema 52: Darstellung von *ansa*-Metalloccenen mit ausgewählten Erdalkali- und Seltenerdmetallen.

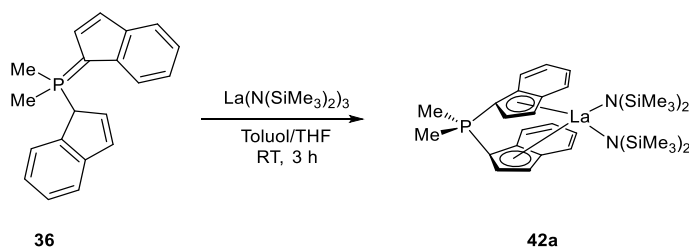
Alle Komplexe **38–42** wurden über Amineliminierungsreaktionen erhalten. Zunächst wurde die Darstellung des Ytterbium-Komplexes **38** auf einen 0.3 mmol-Ansatz erfolgreich übertragen, indem **36** und $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ in THF innerhalb von fünf Stunden bei Raumtemperatur vollständig reagierten. In analoger Weise konnten zudem die Erdalkalimetall-Komplexe des Calciums **39** und Strontiums **40** nach 16 h bei Raumtemperatur erhalten werden, während die Synthese des Lutetium-Komplexes **41** lediglich im NMR-Maßstab gelang. Der Lanthan-Komplex **42** wurde nach einer Vorschrift von BÖTTGER reproduziert,^[116] wobei die Verbindung nach 8 h bei 110 °C in Toluol erhalten wurde. Alle isolierten Komplexe wurden als grüne Feststoffe erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine elementaranalytische Analyse sowie röntgenkristallographische Untersuchung gelang aufgrund von schwer abtrennbarem $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht. Versuche der Aufreinigung durch Sublimation führten stets zur Zersetzung der Produkte.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen für alle Komplexe lediglich ein Signal, wodurch die Bildung von Isomeren ausgeschlossen werden kann. Das Signal wird mit Ausnahme des Strontium-Komplexes **40** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} \approx -12$ ppm detektiert. **40** weist mit $\delta_{\text{P}} = -7.9$ ppm eine geringere Hochfeldverschiebung im Vergleich zum eingesetzten Cyclopentadienylidenphosphoran **36** ($\delta_{\text{P}} = -8.3$ und 6.2 ppm) auf. Die Hochfeldverschiebung kann durch die erhöhte Elektronendichte der monoanionischen Indenyliden-Einheit und damit einhergehender höheren Elektronendichte am Phosphoratom begründet werden.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen einen einfachen Signalsatz, was die Bildung von symmetrischen Verbindungen belegt und auf eine η^5 -Koordination beider Indenyliden-Einheiten hinweist. Die Spektren aller Komplexe zeigen erwartungsgemäß analoge chemische Verschiebungen und

Signalaufspaltungen. Am weitesten im Hochfeld wird das Singulett für die $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen detektiert. Für die phosphorgebundenen Methylgruppen wird beispielsweise für den Lutetium-Komplex **41** ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.83$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 13.1$ Hz beobachtet. Jeweils zwei Protonen der Indenyliden-Einheiten sind aufgrund der hohen Symmetrie chemisch äquivalent, wobei sechs Signale in Form von Multipletts mit jeweils einem Integral von zwei beobachtet werden. Dementsprechend werden im ^{13}C -NMR-Spektrum neun Signale für die zugehörigen Kohlenstoffatome detektiert.

Es ist literaturbekannt, dass Metallocene oder *ansa*-Metallocene, insbesondere mit Indenyliden-Substituenten in der *rac*- und *meso*-Form auftreten können.^[235–237] Zumeist handelt es sich bei dem *rac*-Isomer um das thermodynamisch günstigere Produkt, weswegen untersucht wurde die entsprechenden *meso*-Isomere über kinetische Kontrolle zu erhalten. Dazu wurde der Reaktionsverlauf der Umsetzungen von **36** mit den entsprechenden Erdalkali- oder Seltenerdmetallsilazaniden bei Raumtemperatur ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Lediglich bei der Umsetzung mit $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ wurde nach drei Stunden selektiv eine neue Spezies mit einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -3.9$ ppm beobachtet, bei der es sich vermutlich um das *meso*-Isomer handelt (Schema 53). Die anderen Umsetzungen führten nach fünf bis 16 Stunden jeweils selektiv zu den in Schema 52 gezeigten Komplexen **38–41**.



Schema 53: Selektive Darstellung des Lanthan-Komplexes **42a** in *meso*-Form.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen aufgrund der Symmetrie der Verbindung erneut einfache Signalsätze mit ähnlichen Signalaufspaltungen und chemischen Verschiebungen im Vergleich zum *rac*-Isomer **42**. Dies lässt wiederum auf eine η^5 -Koordination beider Indenyliden-Einheiten schließen.

Aus der Reaktionslösung konnten durch Übersichten mit *n*Hexan geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 36 dargestellt und der Lanthan-Komplex **42a** kristallisiert als *meso*-Isomer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Entgegen des NMR-spektroskopischen Befunds wird das Lanthanatom im Festkörper von einer Cp-Einheit in einem η^5 -Modus mit einem durchschnittlichen Lanthan-C_{Cp}-Abstand von 2.65 Å koordiniert, während die zweite Cp-Einheit lediglich eine schwache η^1 -Koordination mit einem Lanthan-C_{Cp}-Abstand (La1-C12) von 3.21 Å aufweist. Die unterschiedlichen Haptizitäten der Cp-Einheiten wirken sich auf die Phosphor-C_{Cp}-Bindungslängen aus: P1-C3 ist mit 1.7611(12) Å gegenüber der P1-C12-Bindung mit 1.7476(14) Å etwas verlängert. Dies weist auf einen erhöhten Doppelbindungscharakter hin.

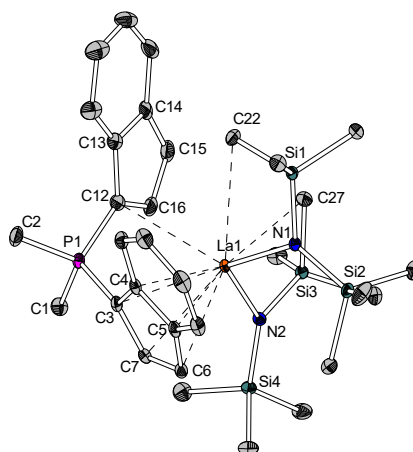
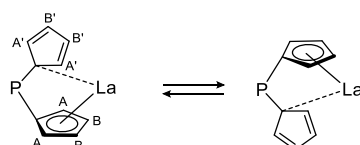


Abbildung 36: Molekülstruktur von **42a**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: La1-C3 2.8523(12), La1-C4 2.9397(12), La1-C5 3.0001(12), La1-C6 2.9152(12), La1-C7 2.8532(12), La1-C12 3.2128(14), La1-N1 2.3484(10), La1···C22 3.1639(15), La1-C27 3.0988(13), C1-P1 1.7909(13), C2-P1 1.7942(14), C3-P1 1.7611(12), C12-P1 1.7476(14), C3-C4 1.4458(17), C4-C5 1.4355(17), C5-C6 1.4247(18), C6-C7 1.3954(17), C3-C7 1.4209(17), C12-C13 1.4436(19), C13-C14 1.432(2), C14-C15 1.418(2), C15-C16 1.384(2), C1-C16 1.438(2), C1-P1-C2 106.21(7), C1-P1-C3 107.32(6), C1-P1-C12 109.35(7), C2-P1-C3 111.03(6), C1-P1-C12 109.35(7), C12-P1-C3 111.12(6), P1-C3-Cpⁱ 168.826(11), E1-E2 72.631(11).

Des Weiteren werden intramolekulare Wechselwirkungen des Lanthanatoms mit Methylgruppen zweier unterschiedlicher N(SiMe₃)₂-Liganden beobachtet. Diese liegen mit La1···C27 3.0988(13) Å und La1···C22 3.1639(15) Å im literaturbekannten Bereich, wie beispielsweise von EVANS *et al.* für [La{Cp*}₂N(SiMe₂Ph)₂] mit Distanzen von 3.121(2) und 3.388(2) Å beobachtet.^[238,239] Dies führt zu einer Planarisierung der beiden La-N-Si-C-Ebenen mit Torsionswinkeln von 1.8° und 0.5°. Aufgrund der η^1 -Koordination ist die Bindung C15-C16 mit 1.38 Å der Ind-Einheit im Vergleich zu den anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb des Fünfrings kürzer, welche von 1.41 bis 1.44 Å variieren. Die Varianz der Bindungslängen innerhalb des Fünfrings der Indenyliden-Einheit von maximal 0.05 Å und einem Durchschnittswert von 1.42 Å lässt auf einen aromatischen Charakter schließen. Die Abwinklung der Ebenen, die durch die Cp-Einheiten aufgespannt werden, beträgt 72.6° und unterscheidet sich somit nicht signifikant von der des in dieser Arbeit dargestellten Europium-Komplexes **37a** und dessen Analoga.^[116]

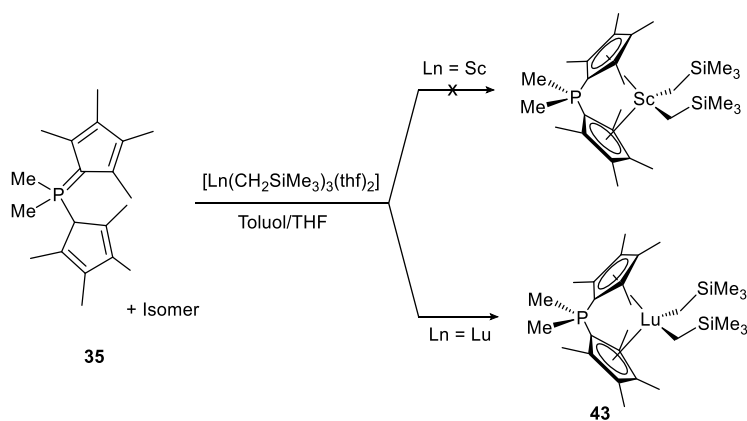
Da bei Raumtemperatur lediglich ein einfacher Signalsatz in den NMR-Spektren beobachtet wird, kann von schnellen Austauschprozessen in Lösung ausgegangen werden. Es kommt zu einer Umlagerung von einer η^1, η^5 -Koordination zu einer zweifachen η^5 -Koordinationsmodus. Dabei ändert sich lediglich der Koordinationsmodus einer Ind-Einheit. Des Weiteren kann ein sogenannter η^1, η^5 -Slip-Prozess stattfinden, was bedeutet, dass ein Wechsel der η^1 - zur η^5 -Koordinationsmodus von einer zur anderen Ind-Einheit und umgekehrt, stattfindet (s. Schema 54). Die spektroskopisch unterscheidbaren Atome sind mit A/B und A'/B' gekennzeichnet. Eine NMR-spektroskopische Messung bei tiefen Temperaturen könnte diesen Prozess einfrieren und sollte in weiteren Arbeiten untersucht werden.



Schema 54: Vereinfachte Darstellung von **42a** mit wechselndem Koordinationsmodus zwischen den beiden Ind-Einheiten.

3.3.1.3 Darstellung von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen ausgewählter dialkylsubstituierter Seltenerdmetalle auf Basis von **35**

Im Folgenden wurden über Alkaneliminierungsreaktionen *ansa*-Metallocen-Dialkyl-Komplexe des Scandiums und des Lutetiums hergestellt. Die trialkylsubstituierten Präkursoren des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}$) sollten eine ausreichende Basizität aufweisen, um den schwach CH-aciden CpPCp-Ligand **35** zu deprotonieren. BÖTTGER konnte bereits den entsprechenden Yttrium-Komplex darstellen und in einer NMR-Reaktion eine erfolgreiche Umsetzung zum Lutetium-Komplex **43** realisieren.^[116] Im Rahmen dieser Arbeit war das Ziel, diese Reaktionen auf einen 0.3 mmol-Ansatz zu übertragen, um die isolierten Verbindungen beispielsweise hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in Polymerisationsreaktionen untersuchen zu können.



Schema 55: Versuchte und erfolgreiche Darstellung eines CpPCp-*ansa*-Metallocen-Dialkyl-Komplexes.

Das Cyclopentadienylidenphosphoran **35** wurde jeweils in $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltem Toluol vorgelegt und langsam mit einer Lösung des entsprechenden Präkursors $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}$) versetzt. Die Reaktionen wurden jeweils mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle verfolgt, wobei die Umsetzung mit $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ bereits bei tiefen Temperaturen unselektiv verlief. Eine selektive Umsetzung zum Lutetium-Komplex **43** wurde durch Erwärmen des Reaktionsgemischs auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Reaktionszeit von zwei Stunden erreicht. Nach Entfernung des Lösungsmittels, Waschen mit *n*Hexan und Trocknen im Feinvakuum wurde **43** als schwach gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 45% erhalten. Die Charakterisierung des Lutetium-Dialkyl-Komplexes **43** erfolgte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

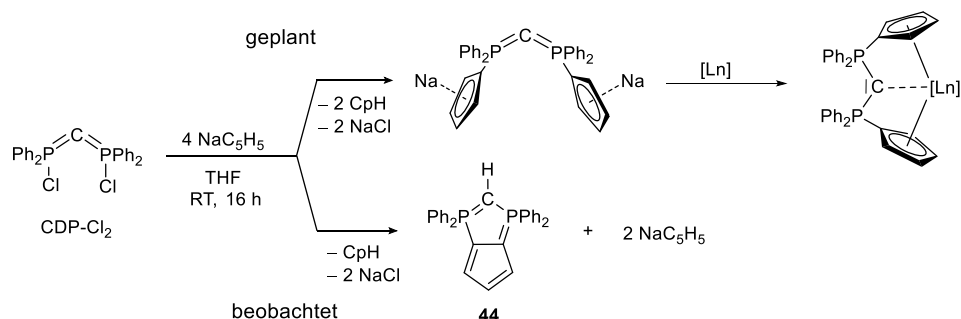
In den NMR-Spektren wird in Analogie zu den vorher beschriebenen *ansa*-Metalloccen-Amido-Komplexen (Unterkapitel 3.3.1.2, Schema 52) ein einfacher Signalsatz beobachtet, was auf eine hochsymmetrische Verbindung deutet. Im ^1H -NMR-Spektrum werden lediglich fünf Signale detektiert. Jeweils ein Singulett für die Methylenprotonen, die SiMe_3 -Gruppe, und die 2,5- und 3,4-gebundenen Methylgruppen an der Cp-Einheit. Für die phosphorgebundenen Methylgruppen wird jeweils ein Dublett detektiert. Strukturell untersucht wurde die analoge Yttrium-Verbindung von BÖTTGER,^[116] deren NMR-Spektren ein identisches Signalmuster aufweisen, weswegen bei der hier isolierten Lutetium-Verbindung **43** von dem gleichen Strukturmotiv ausgegangen wird. Des Weiteren zeigte sich, dass die Lutetium-Verbindung analog zur Yttrium-Verbindung bereits bei Raumtemperatur infolge von inter- oder intramolekularer Deprotonierungsreaktionen SiMe_4 freisetzt und demnach für Folgereaktionen nicht in Betracht gezogen wurde. In weiterführenden Arbeiten sollte die Darstellung von stabileren Dibenzylverbindungen untersucht werden.

3.3.2 Versuch der Darstellung carbodiphosphoranverbrückter *ansa*-Metalloccene unter Bildung eines cyclischen einfach-protonierten Carbodiphosphorans

Die Varianten der verbrückenden Einheit in *ansa*-Metalloccenen sind vielfältig und reichen von einzelnen Atomen über mehratomige Brücken bis hin zur Mehrfachverbrückung.^[25] Carbodiphosphoranverbrückte *ansa*-Metalloccene wurden bisher noch nicht in der Literatur diskutiert, weswegen im Rahmen dieser Arbeit ein möglicher Zugang evaluiert werden sollte. Im Folgenden wird auf die versuchte Darstellung eingegangen (Schema 56). Das dichloridosubstituierte Carbodiphosphoran (CDP-Cl_2) wurde zunächst mit vier Äquivalenten NaC_5H_5 umgesetzt, um ein zweifach Cp-substituiertes Carbodiphosphoran zu erhalten. Durch den Überschuss an NaC_5H_5 sollte eine Metallierung der Cp-Einheiten erreicht werden. Dadurch sollten unerwünschte Folgereaktionen, wie DIELS-ALDER-Reaktionen vermieden werden.^[111]

CDP-Cl_2 wurde nach einer literaturbekannten Syntheseroute von APPEL *et al.* dargestellt.^[240] Diese verlief ausgehend von Bis(diphenylphosphino)methan, welches zunächst mit einer Trimethylsilyl-

Gruppe funktionalisiert wurde. Die anschließende Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff führte zur Abspaltung von (Trichlormethyl)trimethylsilan und Trichlormethan unter Bildung des Zielprodukts CDP-Cl₂.



Schema 56: Oben: Potentielle Syntheseroute zur Darstellung eines metallierten Bis-Cp-substituierten Carbodiphosphorans und Folgereaktion zu einem *ansa*-Metalloceen eines beliebigen Seltenerdmetalls [Ln].
Unten: Beobachtete Ringbildung.

CDP-Cl₂ wurde mit vier Äquivalenten NaC₅H₅ in THF umgesetzt, wobei NaC₅H₅ sowohl als Nukleophil als auch als Base agieren sollte. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur zeigte eine ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung eine vollständige Umsetzung. Es wurde ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 16.4$ ppm beobachtet, was erwartungsgemäß auf eine symmetrische Spezies deutete. Nach Abtrennen des Nebenprodukts (NaCl) und Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats im Feinvakuum wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten. Mittels einer ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde eine Protonierung am zentralen Kohlenstoffatom der PCP-Einheit beobachtet. Dies zeigte sich durch das Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 1.27$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^2J_{HP} = 7.9$ Hz. In der Literatur wurde beispielsweise bei einer fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindung mit einer protonierten PCP-Einheit (PCHP) das Protonensignal bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung und Kopplungskonstante von $^2J_{HP} = 8.9$ Hz beobachtet.^[241] Weiterhin zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 5.51$ ppm, welches überschüssigem NaC₅H₅ zugeordnet werden kann.

Im LIFDI-Massenspektrum wurde ein Signal mit m/z : 446.1351 detektiert, welches dem Molekülionenpeak eines protonierten, cyclischen Carbodiphosphorans **44** entspricht (Abbildung 37). Dieses ist aus zwei kondensierten Fünfringen aufgebaut und kann als Diphosphol bezeichnet werden.

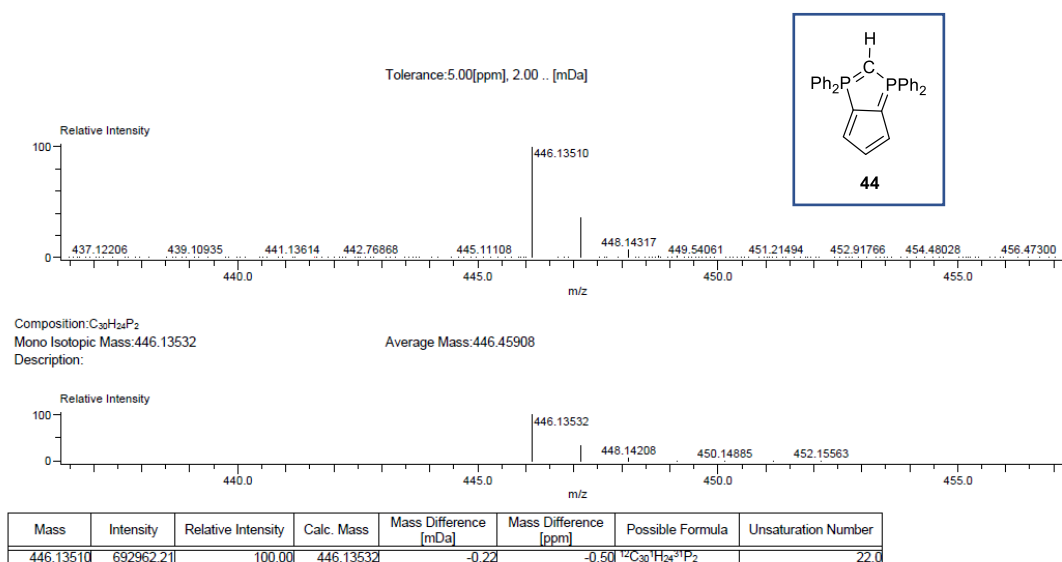
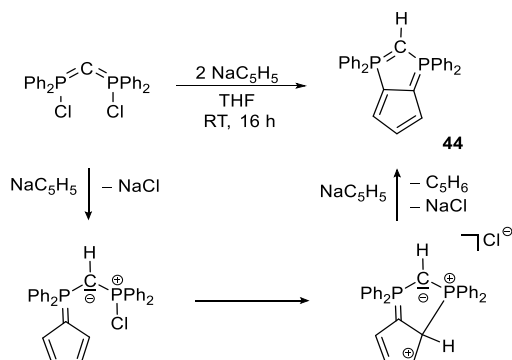


Abbildung 37: LIFDI(+)-Spektrum der Isotopenverteilung des hochaufgelösten Molekülionenpeaks der erhaltenen cyclischen Verbindung **44**.

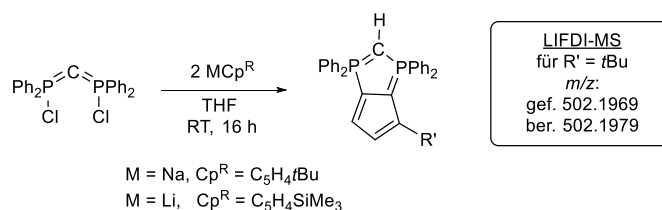
In weiteren Untersuchungen zeigte sich, dass lediglich zwei Äquivalente an NaC₅H₅ benötigt werden um CDP-Cl₂ selektiv zum Diphosphol **44** umzusetzen. Zur Vermeidung des Ringschlusses wurden Reaktionen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, unter anderem wurden die Temperaturen variiert sowie die Reihenfolge der Zugabe. Jedoch führten alle Reaktionen stets zur cyclischen Verbindung **44**.

In Schema 57 ist ein mögliches Zwischenprodukt gezeigt, welches bei der Bildung von **44** entstehen könnte. Vermutlich reagiert ein Äquivalent NaC₅H₅ als Nukleophil, wobei die Triebkraft die Abspaltung von NaCl darstellt. Es folgt eine prototrope Umlagerung eines Protons an die basische zentrale PCP-Einheit,^[175,242] wodurch die Cp-Einheit der intermediär gebildeten Cyclopentadienylidenphosphoran-Spezies derart elektronenreich wird, dass diese intramolekular durch das chloregebundene Phosphoratom elektrophil angegriffen wird. Das zweite Äquivalent NaC₅H₅ fungiert unter Abspaltung eines Äquivalents Cyclopentadien als Base, ein weiteres Äquivalent NaCl und C₅H₆ werden als Nebenprodukte abgespalten.



Schema 57: Ringbildung mit vermuteten Zwischenprodukten zum protonierten Diphosphol **44**.

Auch Reaktionen mit den unterschiedlich substituierten Alkalicyclopentadieniden $\text{LiC}_5\text{H}_4t\text{Bu}$ und $\text{KC}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ führten laut ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen zur Ringbildung, da jeweils ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} \approx 16$ ppm detektiert wurde. Beide Verbindungen konnten jedoch aufgrund der wenig selektiven Reaktion nicht isoliert werden. Der Nachweis des Reaktionsprodukts mit *tert*-butylsubstituiertem Kohlenstoff-Fünfring erfolgte mittels massenspektrometrischer Untersuchung. Im LIFDI-Massenspektrum wurde ein Signal mit m/z : 502.1969 detektiert, welches dem Molekülionenpeak eines Diphosphols entspricht (Schema 58).



Schema 58: Weitere Reaktionen zur Darstellung carbodiphosphanverbrückter *ansa*-Metallocene.

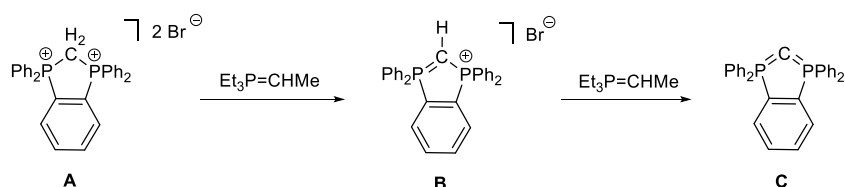
Zur Vermeidung der prototropen Umlagerung wurde die Reaktion von CDP-Cl_2 mit $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ untersucht. Die Reaktionen bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten keinen Umsatz. Das Erhitzen in Toluol bei 70°C für fünf Stunden sowie die Reaktion unter Refluxbedingungen in Diethylether für fünf Tage führten stets zu unselektiven Umsetzungen. Die Reaktion konnte nicht derart gesteuert werden, dass das gewünschte Produkt erhalten wurde.

Das Diphosphol **44** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Die NMR-Spektren zeigen aufgrund der Symmetrie der Verbindung einen einfachen Signalsatz. Im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 werden neben dem oben genannten Triplet der protonierten PCHP-Einheit Multipletts für die aromatischen Protonen detektiert. Mit einem Integral von zwölf wird bei $\delta_{\text{H}} = 6.95\text{--}7.00$ ppm ein Multiplett für die *meta*- und *para*-positionierten Phenylprotonen detektiert. Die Protonen in *ortho*-Position werden tieffeldverschoben beobachtet und zeigen ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 7.73\text{--}7.79$ ppm. Die Protonen des fünfgliedrigen Systems (C_5H_3) sind isochron und zeigen entgegen der Erwartung ein Multiplett mit einem Integral von drei. Bei Verwendung von Benzol- d_6 als Lösungsmittel ist eine Aufspaltung in zwei Multipletts in einem Verhältnis von 1:2 für $3\text{-C}_5\text{H}_3$: $4\text{-C}_5\text{H}_3$ zu sehen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung die Signale in Form von Dubletts oder Tripletts detektiert. Als Ausnahme sind die *para*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen zu nennen, welche als Singulets aufgrund der schwachen Intensität detektiert wird. Das Kohlenstoffatom der PCHP-Einheit wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.2$ ppm

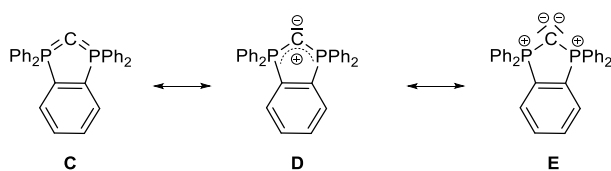
mit einer erwartungsgemäßen Kopplungskonstante von $^1J_{CP} = 112.1$ Hz beobachtet. Im Gegensatz dazu liegen die Kopplungskonstanten der quartären Kohlenstoffatome bei $^1J_{CP} \approx 91$ Hz und die Dubletts werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 135.1$ ppm (*i*-Ph) und 157.8 ppm (1-/5- C_5H_3) detektiert.

Eine vergleichbare cyclische Verbindung in Form eines Diphosphaindan-Kations wurde erstmalig von SCHMIDBAUR *et al.* beschrieben (Schema 59, **B**).^[177] Die Gruppe um SCHMIDBAUR stellte fest, dass in aciden deuterierten Lösungsmitteln ein schneller Austausch des Protons an der PCHP-Einheit zu beobachten war. Aufgrund dessen sollte über eine Deprotonierung an der Brücke die wenig untersuchte Klasse der cyclischen Carbodiphosphorane zugänglich sein.^[178] Tatsächlich konnten SCHMIDBAUR *et al.* die Bildung von **C** (Schema 59) massenspektrometrisch und mittels Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachweisen, jedoch handelte es sich um eine thermisch instabile Verbindung.



Schema 59: Reaktionskaskade zur Bildung eines cyclischen Carbodiphosphorans von SCHMIDBAUR *et al.*^[177]

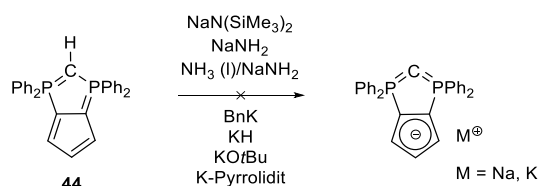
Da sich die chemischen Verschiebungen im Vergleich zu der einfach-(**B**) und zweifach-(**A**) protonierten Form im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht signifikant änderten, wurden mesomere Grenzformeln formuliert, die eine höhere positive Ladung an den Phosphoratomen erlauben (Schema 60). Damit wurde zum einen die fehlende Hochfeldverschiebung, die bei vergleichbaren nicht-cyclischen Verbindungen beobachtet wurde, erklärt. Zum anderen würde aus dem reduzierten Doppelbindungscharakter eine thermische Instabilität der Verbindung resultieren.



Schema 60: Von SCHMIDBAUR *et al.* formulierte Grenzformeln des erhaltenen cyclischen Carbodiphosphorans.

Untersuchungen der in dieser Arbeit dargestellten Verbindung **44** in aciden deuterierten Lösungsmitteln wie Acetonitril zeigten keine Austauschreaktionen, was vermutlich auf eine zu geringe Acidität des Protons hinweist. Dadurch kann wahrscheinlich keine Deprotonierung

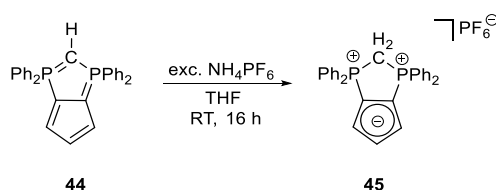
erfolgen, um zum gewünschten cyclischen Carbodiphosphoran zu gelangen. Tatsächlich war mit keiner der untersuchten Basen eine Deprotonierung von **44** erfolgreich (Schema 61).



Schema 61: Versuchte Reaktionen zur Deprotonierung von **44**.

Molekülstruktur des PF₆-Addukts **45**

Zur Darstellung einer zweifach protonierten Spezies des Diphosphols **44** wurde dieses in THF mit einem Überschuss an NH₄PF₆ versetzt. PF₆-Addukte sind im Allgemeinen für ihre Kristallisationsneigung bekannt, weswegen versucht wurde aus dem Reaktionsgemisch geeignete Einkristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung des Strukturmotivs der kondensierten Fünfringe zu erhalten.



Schema 62: Darstellung des PF₆-Addukts des Diphosphols **44**.

Nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde mittels ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle ein geringe Tieffeldverschiebung von $\delta_{\text{P}} = 16.1$ ppm (**44**) zu $\delta_{\text{P}} = 14.9$ ppm des gebildeten Kations beobachtet. Bei Raumtemperatur wurden durch langsames Eindampfen Einkristalle erhalten, die sich für die röntgenkristallographische Untersuchung eigneten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 38 gezeigt.

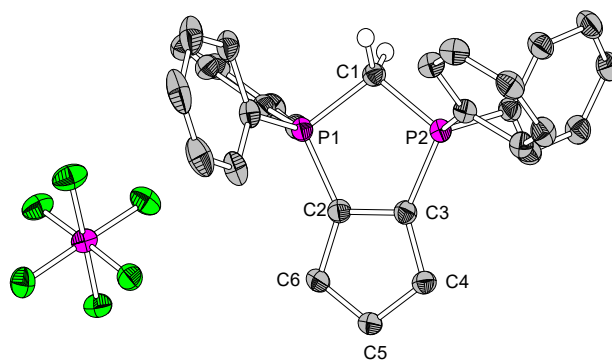
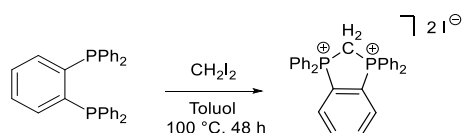


Abbildung 38: Molekülstruktur von **45**. Aromatische Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: P1-C1 1.819(4), P2-C1 1.817(4), P1-C2 1.739(4), P2-C3 1.747(4), C2-C3 1.43(5), C3-C4 1.403(5), C4-C5 1.406(5), C5-C6 1.395(5), C6-C2 1.404(5), P...P 2.934(2), P1-C1-P1 107.61(18), C1-P1-C2 99.27(17), C1-P2-C3 100.02(17), P1-C2-C6 135.6(3), P2-C3-C4 136.9(3).

Die Verbindung **45** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich jeweils ein Anion und ein Kation in der asymmetrischen Einheit befinden. Die Protonen an der PCHP-Einheit wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Orientierungen der Phenylsubstituenten der beiden PPh₂-Einheiten ist die Molekülstruktur nicht ideal *C_s*-symmetrisch. Ein vergleichbares Bisphosphonium-Kation auf Basis eines Diphosphaindans wurde von CHAUVIN *et al.* über eine Reaktion ausgehend von *ortho*-Bis(diphenylphosphino)benzol durch Umsetzung mit CH₂I₂ unter Rückflussbedingungen erhalten und strukturell charakterisiert (Schema 63).^[243]



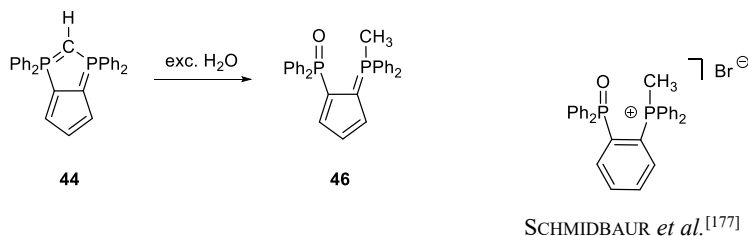
Schema 63: Darstellung eines methylenverbrückten Diphosphoniums nach CHAUVIN *et al.*.

Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen der zentralen PCH₂P-Einheit der Verbindung **45** sind mit 1.819(4) Å und 1.817(4) Å, wie auch die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen P1-C2 und P2-C3 mit 1.739(4) Å und P2-C3 1.747(4) Å, nahezu gleich lang. Während erstgenannte Bindungslängen im Bereich von Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungen liegen, sind zweitgenannte mit durchschnittlich 1.74 Å zwischen Einfach- und Doppelbindung einzuordnen (vgl. Ph₃P=CH₂: (P-CPh) 1.823(5) Å, (P=C) 1.659(8) Å).^[214] Die durchschnittliche Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb des fünfgliedrigen Systems liegt bei 1.42 Å und somit zwischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.53-1.55 Å)^[216] und Kohlenstoff-Kohlenstoff-

Doppelbindungen (1.31-1.34 Å)^[216]. Die Varianz der Bindungslängen mit maximal 0.04 Å lässt auf einen deutlichen aromatischen Charakter schließen. Der Phosphor-Phosphor-Abstand beträgt 2.934(2) Å, was auf sterische Abstoßung und eine hohe Ringspannung hinweist, da die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der Phosphoratome ca. 3.6 Å beträgt.^[244] Dies wird auch dadurch deutlich, dass der PCP-Winkel mit 107.6° nicht signifikant stumpfer ist als bei Di(phenylphosphino)methan mit 106.2°.^[245] Im Vergleich zur Ausgangsverbindung CDP-Cl₂, bei welcher der PCP-Winkel 127.6° beträgt, ist der Winkel dementsprechend deutlich spitzer.^[246] Das literaturbekannte Derivat (Schema 63) weist mit 103.2° und einem Phosphor-Phosphor-Abstand von 2.83 Å eine deutlich größere Ringspannung auf.^[243] Die beiden kondensierten Fünfringe sind nahezu planar, wobei der Torsionswinkel C1-P1-C2-P6 178° beträgt.

3.3.2.1 Hydrolytische Spaltung der PCHP-Brücke

Im Rahmen der weiter oben erwähnten Untersuchungen des Diphosphols **44** in aciden deuterierten Lösungsmitteln wurde festgestellt, dass das Phosphorsignal innerhalb von 48 h verschwindet und stattdessen zwei neue Signale entstehen. Dabei wurde von einer Zersetzungsreaktion ausgegangen, da in der Literatur von SCHMIDBAUR *et al.* von einer hydrolytischen Spaltung der PCHP-Brücke eines fünfgliedrigen Ringsystems unter Erhalt eines Phosphanoxids berichtet wurde.^[177] Nach Zugabe eines Überschusses an H₂O zu **44** in deuteriertem CDCl₂, wurde nach 16 h eine vollständige Reaktion beobachtet.



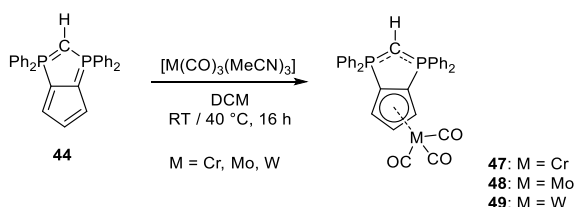
Schema 64: Links: Reaktion mit H₂O der Verbindung **44** unter Spaltung der PCP-Einheit. Rechts: Literaturbekanntes Hydrolyseprodukt.^[177]

Das Hydrolyseprodukt **46** konnte NMR-spektroskopisch und mittels Massenspektrometrie charakterisiert werden. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets, was aufgrund der chemisch und magnetisch verschiedenen Phosphoratome ungewöhnlich erscheint. Bei einer Messung mit höheren Frequenzen konnte jedoch eine sehr schwache Kopplung von ³J_{PP} = 1.0 Hz detektiert werden. SCHMIDBAUR *et al.* beobachteten eine ebenso kleine Kopplungskonstante von ³J_{PP} ≈ 3.0 Hz. Die Instabilität der Verbindung **44** gegenüber H₂O ist ein Hinweis darauf, dass die Verringerung des PCP-Winkels einen deutlichen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der

Verbindung hat. Aufgrund der hohen Ringspannung stellt das PCH-Fragment hier die bevorzugte Abgangsgruppe dar und entgegen der Erwartung findet die Ringspaltung nicht an der Phosphor-C(Fünfring)-Bindung statt.^[177] Im ^1H -NMR-Spektrum wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 2.79$ ppm mit einem Integral von drei und einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 14.2$ Hz detektiert, was den charakteristischen Werten für eine phosphorgebundene Methylgruppe entspricht.^[176,247] Aufgrund der Symmetrierniedrigung durch den Bindungsbruch, werden die drei Protonen der C_5H_3 -Einheit jeweils als ein Multiplett mit einem Integral von eins und dementsprechend im ^{13}C -NMR-Spektrum als drei Signale detektiert.

3.3.2.2 Koordinationschemie des Diphosphols 44

Zur Untersuchung der Koordinationsfähigkeit des Diphosphols **44** wurden Umsetzungen mit $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) durchgeführt.



Schema 65: Darstellung von Koordinationsverbindungen mit Metallen der Gruppe 6 auf Basis von **44**.

Dazu wurde jeweils das Diphosphol **44** und $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in DCM vorgelegt. Der Molybdän-Komplex **48** konnte bereits nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhalten werden, während zur Bildung des Chrom-Komplexes **47** 40°C für eine Stunde benötigt wurde. Eine selektive Umsetzung zum Wolfram-Komplex **49** wurde erst nach 20 Stunden Reaktionszeit bei 40°C erreicht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Chrom-Komplex **47** als grüner Feststoff erhalten, während die Komplexe **48** und **49** eine braune Farbe aufwiesen. Die Charakterisierung erfolgte mithilfe von ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- sowie IR-Spektroskopie und mittels Massenspektrometrie für **48** und **49**. Der Molybdän-Komplex **48** wurde darüber hinaus röntgenkristallographisch untersucht.

In den ^{31}P -NMR-Spektren wird für die Komplexe **47-49** ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} \approx 23$ ppm detektiert. Die Komplexierung führt im Vergleich zur Ausgangsverbindung **44** ($\delta_{\text{P}} = 16$ ppm) zu einer Tieffeldverschiebung, da die Elektronendichte des PCHP-Rückgrats verringert wird. Auf die chemische Verschiebung des Protons an der zentralen PCHP-Einheit in den ^1H -NMR-Spektren hat die Komplexierung keinen Einfluss. Die Protonen des

carbocyclischen Fünfrings hingegen erfahren eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zur Ausgangsverbindung **44**. Diese ist beim Chrom-Komplex **47** am ausgeprägtesten. Im aromatischen Bereich führt die Komplexierung zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der *ortho*-ständigen Protonen zweier Phenylgruppen. Dies ist vermutlich durch die räumliche Nähe der Phenylgruppen zum Metallatom begründet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Triplett des Kohlenstoffatoms der zentralen PCHP-Einheit im Vergleich zur Ausgangsverbindung **44** nicht signifikant verschoben. Beispielsweise zeigt der Molybdän-Komplex **48** ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = -0.59$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{CP}} = 118.8$ Hz. Die Kohlenstoffatome des carbocyclischen Fünfrings werden hochfeldverschoben und mit geringeren Kopplungskonstanten detektiert, was auf eine erhöhte Elektronendichte innerhalb des Ringsystems hinweist und demzufolge einer Koordination der Metallatome im η^5 -Modus. Die Signale des Carbonylkohlenstoffs werden erwartungsgemäß weit im Tieffeld beobachtet,^[215] beispielsweise zeigt der Wolfram-Komplex ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 219.8$ ppm. In den IR-Spektren werden die CO-Streckschwingungen in Form breiter Banden beispielsweise für den Wolfram-Komplex **49** bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1903\text{ cm}^{-1}$ und 1784 cm^{-1} detektiert (Tabelle 10), was auf einen donierenden Charakter des PCP-Rückgrats und somit auf eine nahezu gleichstarke Metall-Carbonyl-Rückbindung schließen lässt.^[215,248]

Tabelle 10: Gegenüberstellung der Wellenzahlen der in dieser Arbeit dargestellten Carbonylverbindungen **47-49**, der neutralen C_6H_5 -Verbindung^[249] und dem η^5 -koordiniertem Cyclopentadienyl-Anion der Gruppe 6-Carbonyle^[250].

M	$[\text{M}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHC}_5\text{H}_3\}(\text{CO})_3]$	$[\text{M}\{\text{C}_6\text{H}_6\}(\text{CO})_3]$	$[\text{M}\{\text{C}_5\text{H}_5\}(\text{CO})_3]^-$
	in Substanz	CH_2Cl_2	THF
Chrom	1906, 1786	1971, 1892	1895, 1778
Molybdän	1922, 1789	1972, 1891	1898, 1781
Wolfram	1903, 1784	1971, 1887	1894, 1779

In Tabelle 10 ist eine Gegenüberstellung der Wellenzahlen der dargestellten Verbindungen **47-49**, mit der neutralen η^6 -Benzol-Verbindung und Tricarbonylverbindungen mit einer η^5 -Koordination des Cyclopentadienyl-Anions¹⁰ gezeigt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Messparameter zeigt sich aufgrund ähnlicher Wellenzahlen der Banden der Carbonylschwingungen, dass die Donorfähigkeit des in dieser Arbeit dargestellten Diphosphols **44** vergleichbar ist mit denen des Cyclopentadienyl-Anions.

¹⁰ Die Daten für die Cp-Komplexe gelten vermutlich für die freien Ionen, da die Messung der Spektren in Gegenwart von Liganden durchgeführt wurden, die mit den Gegenkationen koordinieren sollten.

Molekülstrukturen der Molybdän-Verbindung 48 und des Hydrolyseprodukts der Wolfram-Verbindung 49

Aus einer Lösung in Dichlormethan konnten bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle der Molybdän-Verbindung **48** für eine röntgenkristallographische Untersuchung erhalten werden. Diese kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 39) weist ein sogenanntes *three-legged piano-stool* Strukturmotiv auf.

Das Molybdänatom wird verzerrt tetraedrisch von den drei Sauerstoffatomen und der Cp-Einheit umgeben, wobei letztere über einen η^5 -Modus koordiniert. Dadurch kann der NMR-spektroskopische Befund belegt werden. Die Molybdän-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.36 Å und 2.41 Å und somit im typischen Bereich für η^5 -koordinierte tricarbonylsubstituierte Molybdän-Verbindungen.^[251,252]

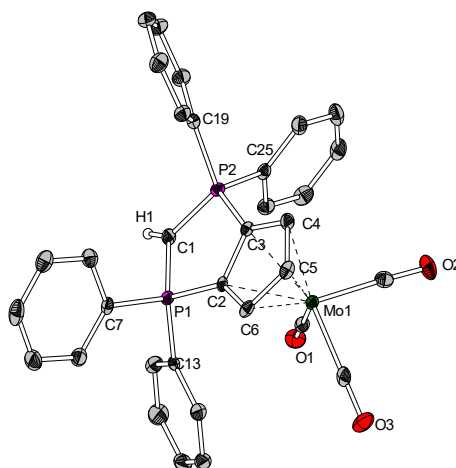


Abbildung 39: Molekülstruktur von **48**. Aromatische Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Mo1-C2 2.3613(3), Mo1-C3 2.3851(3), Mo1-C4 2.4077(4), Mo1-C5 2.4151(4), Mo1-C6 2.3899(3), Mo1-Cpⁱ 2.0621(5), P1-C1 1.7057(3), P2-C1 1.7100(3), P1-C2 1.7848(3), P2-C3 1.7798(3), C2-C3 1.4516(4), C3-C4 1.4191(4), C4-C5 1.4162(4), C5-C6 1.4277(5), C6-C2 1.4092(4), P1-C1-P2 114.298(15), C1-P1-C2 99.688(16), C1-P2-C3 99.130(16), C7-P1-C13 105.839(15), C19-P2-C25 105.054(16).

Als vergleichbare Strukturen wurden das Molybdat $[(PPh_3)_2N][Mo(CO)_3C_5H_5]$ von NICHOLSON *et al.* und die von KUCERA *et al.* als Zwitterionen bezeichnete Tricarbonyl-Verbindungen beschrieben. Bei zweiterem ist die Cp-Einheit mit einer $[CH_2-CH_2-NMe_3]^+$ -Gruppe substituiert.^[253,254] Aufgrund der durchschnittlichen Bindungslänge von 1.42 Å und der geringen Varianz der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb der Cp-Einheit von maximal 0.04 Å kann auf einen hohen aromatischen Charakter des Cp-Rings geschlossen werden.

Bei Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkungen werden keine Molybdän-Molybdän-Wechselwirkungen, jedoch aber kurze Kontakte von 3.2 Å der Sauerstoffatome zu den

benachbarten Kohlenstoff-Fünfringen beobachtet. Weiterhin sind zwei Phenylringe unterhalb der Ebene der kondensierten Fünfringe angeordnet, was die NMR-spektroskopische Beobachtung der räumlichen Nähe zweier Phenylringe zum Metallatom bestätigt.

Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung der zentralen PCHP-Einheit sind mit durchschnittlich 1.71 Å nahezu gleich lang, was eine Elektronichteverteilung über die PCHP-Einheit belegt. Die korrespondierenden Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen P1-C2 und P2-C3 sind mit mittleren 1.78 Å deutlich länger und weisen einen geringeren Doppelbindungscharakter auf. Weiterhin wird auch eine Verlängerung gegenüber den Bindungen im zweifach protonierten PF₆-Addukt **45** deutlich (Unterkapitel 3.3.1, Abbildung 38), welches P1-C2- und P2-C3-Bindungslängen von etwa 1.74 Å aufweist. Der PCHP-Winkel beträgt 114° und liegt somit etwas aufgeweitet vor, was zu einem etwas weniger gespannten Ligandenrückgrat im Vergleich zum PF₆-Addukt **45** mit 107° führt.

Aus einer Benzol-*d*₆-Lösung des Wolfram-Komplexes **49** wurden bei Raumtemperatur durch langsames Verdampfen Einkristalle erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die in Abbildung 40 dargestellte Molekülstruktur im Festkörper zeigt ein Phosphanoxid **49a**, welches analog zum Diphosphol **44** durch hydrolytische Spaltung der PCHP-Brücke entstanden ist.

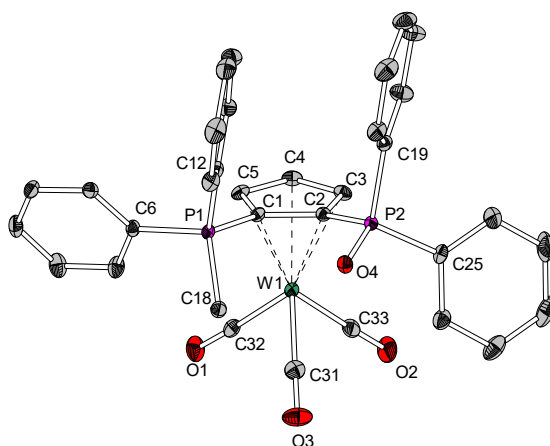


Abbildung 40: Molekülstruktur von **49a**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: W1-C1 2.3400(14), W1-C2 2.3534(14), W1-C3 2.3526(15), W1-C4 2.3866(15), W1-C5 2.3551(15), W1-Cpⁱ 2.0184(3), C1-P1 1.7760(15), C2-P2 1.7879(15), C1-C2 1.463(2), C2-C3 1.428(2), C3-C4 1.421(2), C4-C5 1.412(2), C5-C1 1.436(2), C18-P1 1.7883(15), C2-C1-P1 127.52(11), C1-C2-P2 128.00(11), C18-P1-C12 111.55(7), C12-P1-C6 108.05(7), C25-P2-C19 107.93(7).

Die Wolfram-Verbindung **49a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Auch hier wird das sogenannte *three-legged piano-stool* Strukturmotiv beobachtet, da trotz des Bindungsbruchs der PCHP-Brücke die η^5 -Koordination der Cp-Einheit an das Wolframatom erhalten bleibt.

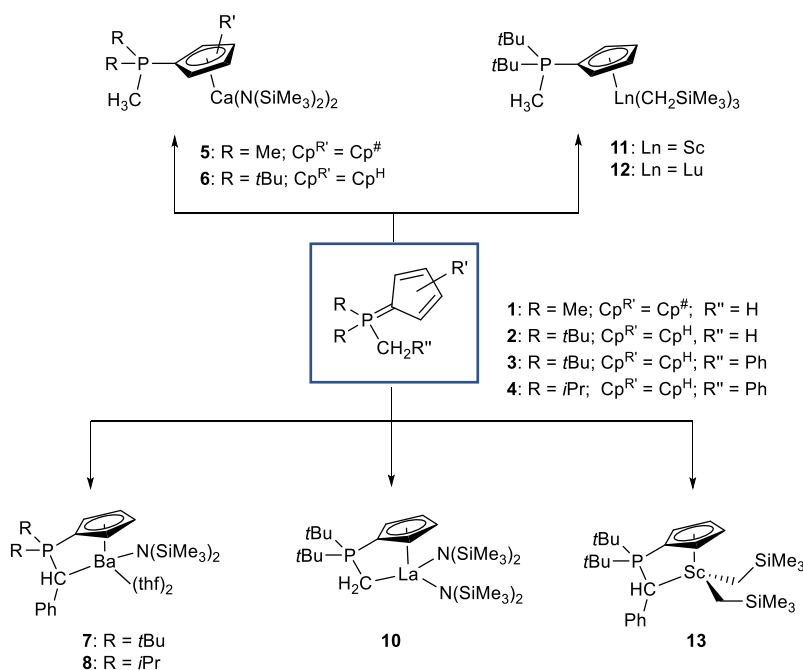
Die Wolfram-Kohlenstoff-Abstände liegen zwischen 2.34 Å und 2.38 Å, was typischen Werten für η^5 -koordinierten tricarbonylsubstituierten Wolfram-Verbindungen entspricht.^[255,256] Die maximale Bindungsdifferenz der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen liegt bei 0.05 Å und mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.43 Å lässt dies wiederum auf einen hohen aromatischen Charakter schließen. Der Abstand des Wolframatoms zum Zentrum der Cp-Einheit beträgt 2.02 Å und ist nur etwas kürzer als der Mo-Cpⁱ-Abstand in **48** mit 2.06 Å. Die Bindungslänge von C1-C2, die vorher in den heterocyclischen Ring integriert war, liegt mit 1.46 Å im Vergleich zur Molybdän-Verbindung mit 1.45 Å nahezu unverändert vor. Dahingegen sind die vorher integrierten Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen P1-C1 und P2-C2 um ca. 0.6 Å auf 1.78 Å verlängert und weisen somit eine höheren Phosphor-Kohlenstoff-Einfachbindungsanteil auf.^[214]

4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Koordinationschemie von cyclopentadienylsubstituierten Ligandensystemen mit Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersucht.

Der Fokus des ersten Teils dieses Kapitels lag auf der Darstellung von Erdalkali- und Seltenerdmetall-Verbindungen auf Basis von Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden (CpPC). Diese unterschieden sich untereinander derart, dass der sterische Anspruch der Cp-Einheit, die Substituenten am Phosphoratom oder die zusätzlichen Donoreinheit variiert wurde.

Bei den Untersuchungen zur Koordination der Phosphorylide **1-4** in Kombination mit Erdalkalimetallen führte die Donorfähigkeit der substituierten und der unsubstituierten Cp-Einheit der Ylide **1** und **2** zu zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen des Calciums **5** und **6** (Schema 66, oben).

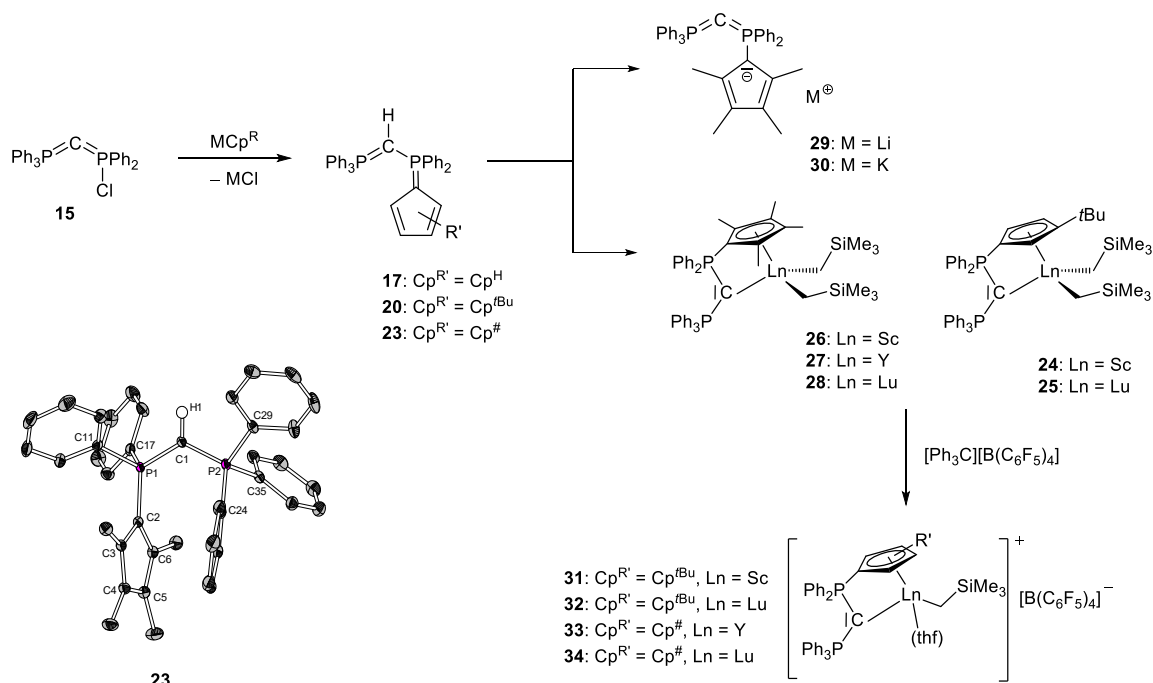


Schema 66: Dargestellte CpPC-Verbindungen, es wurden zwitterionische (oben) sowie monoanionische (unten) Koordinationsmodi beobachtet.

Die Deprotonierung der Benzyl-Einheit der Phosphorylide **3** und **4** führte zu Barium-Amido-Komplexen (**7**, **8**), die jedoch aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen nicht isolierbar waren (Schema 66, unten). Durch die hinreichende N-Basizität von $\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ wurde die phosphorgebundene Methylgruppe des Phosphorylids **2** deprotoniert. Aufgrund der zusätzlichen Koordination zweier sterisch anspruchsvoller Amido-Liganden erfolgte eine Stabilisierung als mononuklearer Lanthan-Komplex **10**. Der erhaltene Lanthan-Amido-Komplex **10** wurde mithilfe gängiger analytischer Methoden charakterisiert, wobei im LIFDI-Massenspektrum der

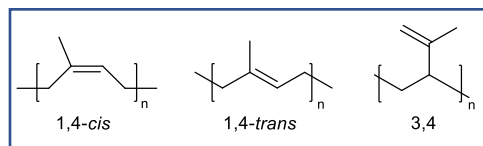
Molekülionenpeak detektiert wurde. Die Alkaneliminierungsreaktionen führten trotz Verwendung der reaktiveren dialkylsubstituierten Präkursoren des Scandiums und Lutetiums ausgehend von Phosphorylid **2** wiederum zu zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen. Im Fall des benzylsubstituierten Phosphorylids **3** gelang die Deprotonierung. Der Scandium-Komplex **13** konnte isoliert werden, wies aber eine ausgeprägte thermische Instabilität einhergehend mit der Abspaltung von SiMe_4 auf.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigte sich mit dem Aufbau eines PCP-Grundgerüsts, dessen zentrales Kohlenstoffatom neben einer Cp-Einheit als zusätzlicher Donor in *Constrained-Geometry*-Komplexen fungieren sollte (Schema 67). Dazu wurde zunächst die Synthese des chlorfunktionellen Carbodiphosphorans $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ **15** optimiert. Die anschließende Einführung verschiedener Cp-Einheiten gelang über eine Substitutionsreaktion mit ausgewählten Alkalicyclopentadieniden. Ausschließlich die permethylierte Cp-Einheit wies ein ausreichendes Donorvermögen auf, um die Lithium- **29** sowie die Kalium-Verbindung **30** zu realisieren. Als geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Dialkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle Scandium, Yttrium und Lutetium erwiesen sich $\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}$ **20** und $\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^\#$ **23**. Die Komplexe **24-28** konnten über Alkaneliminierungsreaktionen erhalten werden und sind thermisch instabile aber bei -30°C lagerbare Verbindungen.



Schema 67: Untersuchte Reaktionen zu den cyclopentadienylsubstituierten Phosphoryliden mit PCP-Einheit, den entsprechenden Alkalimetallverbindungen auf Basis von **23** sowie den entsprechenden Dialkyl-Komplexen. Diese konnten durch Reaktion mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ zu kationischen Spezies **31-34** umgesetzt werden.

Eine Reaktivitätsstudie der Dialkyl-Komplexe **24**, **25**, **27** und **28** lieferte Einblick in bestimmte Elementarreaktionen der Katalyse. Die Bildung von kationischen



Monoalkyl-Komplexen wurde untersucht, was dem Aktivierungsschritt in katalytischen Olefin- und 1,3-Dien-Polymerisationsreaktionen entspricht. Die kationischen Spezies **32-35** konnten NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Zudem wurde zur Darstellung von Polyisopren die Aktivität der Komplexe **24**, **25**, **27** und **28** in einem Dreikomponentensystem mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $\text{Al}i\text{Bu}_3$ getestet. Alle untersuchten Präkatalysatoren zeigten mäßige Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren mit bevorzugter 1,4-cis-Selektivität. Ohne Zusatz von $\text{Al}i\text{Bu}_3$ zeigte der Scandium-Komplex **24** die höchste 1,4-Selektivität mit 74%, allerdings mit einer Ausbeute von lediglich 29%.

Im dritten Teil dieses Kapitels wurde basierend auf den Ergebnissen von BÖTTGER die Koordinationschemie von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen zwei- und dreiwertiger Metalle untersucht. Über Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen wurden die Erdalkali- und Seltenerdmetall-Komplexe **37-43** erhalten (Abbildung 41). Die *meso*-Form des Lanthan-Komplexes **42a** wurde über eine kinetisch kontrollierte Reaktion beobachtet und strukturell untersucht, wobei im Festkörper eine η^1 - und eine η^5 -Koordinationsart der Indenyl-Einheiten vorliegt. Bei der Darstellung von Amido-Komplexen konnte bei der Reaktion mit $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ das Nebenprodukt **37a** mit Europium(II) als Zentralatom beobachtet und strukturell charakterisiert werden.

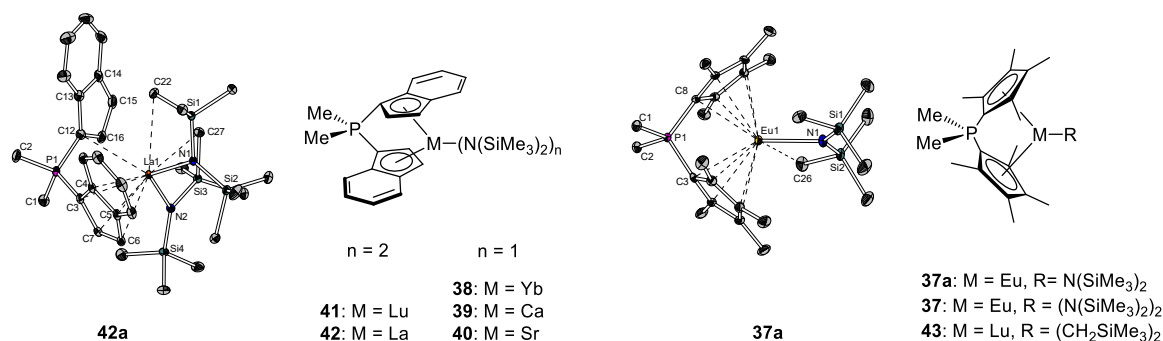
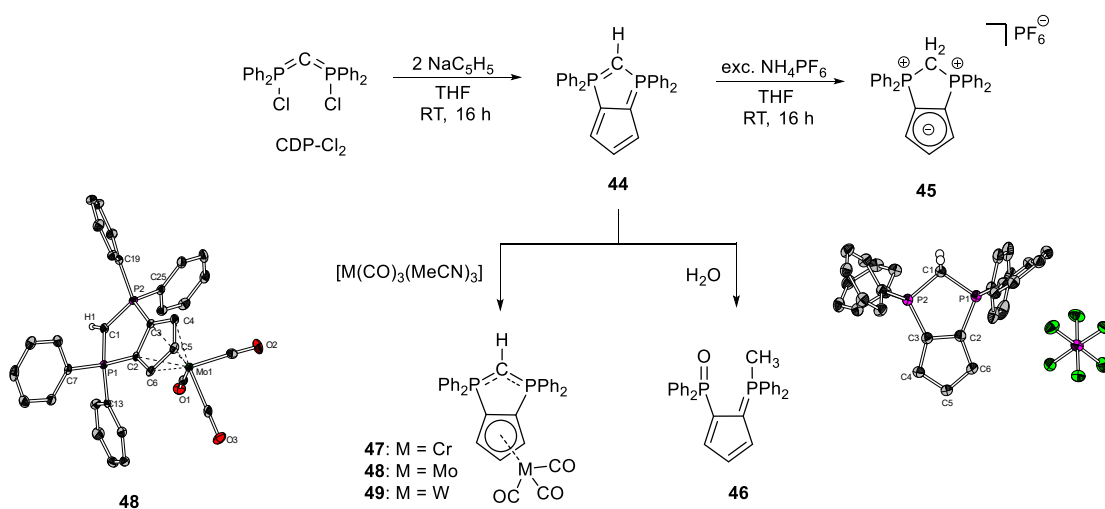


Abbildung 41: Dargestellte phosphorverbrückte *ansa*-Metallocene und deren Molekülstrukturen im Festkörper.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Darstellung eines carbodiphosphoranverbrückten *ansa*-Metallocens wurde eine unerwartete Nebenreaktion beobachtet. Es kam zur Bildung eines protonierten, cyclischen Carbodiphosphorans **44** in Form eines Diphosphols (Schema 68). Bei der Umsetzung eines dichloridosubstituierten Carbodiphosphorans (CDP-Cl_2) mit NaC_5H_5 , agiert dieses als Nukleophil und Base, was den Reaktionspfad der Ringbildung ermöglicht. Eine röntgenkristallographische Charakterisierung des Strukturmotivs gelang nach Überführen von **44**

mit NH_4PF_6 in die kationische Spezies **45**. Das Hydrolyseprodukt **46** zeigt, dass aufgrund der hohen Ringspannung die Spaltung an der zentralen PCP-Einheit leicht stattfindet. Um die Koordinationschemie des Diphosphols **44** zu untersuchen, wurde dieses mit Carbonylverbindungen der Refraktärmetalle Chrom, Wolfram und Molybdän umgesetzt. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Die Molybdän-Verbindung **48** konnte zudem röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Wellenzahlen der Banden der Carbonylschwingungen in den IR-Spektren zeigen, dass das PCP-Rückgrat einen donierenden Charakter aufweist. Dies resultiert in einer nahezu gleichstarken Metall-Carbonyl-Rückbindung, im Vergleich zu anionischen Komplexen des Typs $[\text{M}\{\text{C}_5\text{H}_5\}(\text{CO})_3]^-$.



Schema 68: Synthetischer Zugang zum Diphosphol **44** und anschließende Untersuchungen der Koordinationschemie.

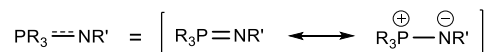
III

Kapitel 2 – Diiminophosphinato-Komplexe

1 Einleitung

1.1 Iminophosphorane

Iminophosphorane mit dem allgemeinen Strukturmotiv $R_3P=NR'$ werden häufig auch als Phosphinimine oder Phosphazene bezeichnet und wurden erstmals im Jahr 1921 von STAUDINGER und MEYER beschrieben.^[80] Die Bindungsverhältnisse und die Elektronenverteilung innerhalb der Phosphor-Stickstoff-Bindung wurde bereits ausführlich untersucht^[257–259], wobei festgestellt wurde, dass sich mesomere Grenzformeln formulieren lassen. In Schema 69 ist die allgemeine Ylid- und Ylen-Form gezeigt. Erstere hebt dabei den zwitterionischen Charakter und zweitere den Doppelbindungscharakter der Phosphor-Stickstoff-Bindung hervor.^[260]

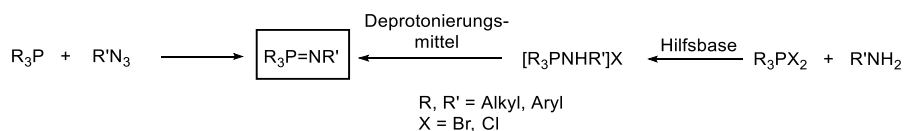


Schema 69: Iminophosphorane im Allgemeinen und Darstellung der Ylen- und Ylid-Resonanzstrukturen.

Das elektronenreiche Stickstoffatom der ylidischen Grenzstruktur ist aufgrund seines ausgeprägten Donorvermögens gut für die Stabilisierung von elektronenarmen Metallzentren geeignet. Die Reaktivität des Phosphoratoms als Elektrophil gegenüber Metallorganen in polaren Lösungsmitteln lässt sich mittels der ylidischen Grenzstruktur beschreiben.^[261] Der geringe Doppelbindungsanteil kann auf den Effekt der negativen Hyperkonjugation zurückgeführt werden^[262,263] sowie kleiner Rotationsbarrieren um die Phosphor-Stickstoff-Bindungsachse.^[264]

Im Allgemeinen führen zwei etablierte Syntheserouten zu Iminophosphoranen. Zum einen ist die STAUDINGER-Reaktion zu nennen, bei der tertiäre Phosphine mit organischen Aziden reagieren (Schema 70).^[265,266] Mechanistisch greift das Phosphin nukleophil am terminalen Stickstoffatom eines Azids an, wobei intermediär ein Phosphazid, ein sogenanntes STAUDINGER-Addukt gebildet wird. Die Eliminierung von Distickstoff verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand. Zum anderen wird alternativ die KIRSANOV-Reaktion verwendet, bei der Dihalophosphorane R_3PX_2 ($X = Cl, Br$) in Gegenwart von Hilfsbasen mit primären Aminen reagieren.^[260] Die Reaktion

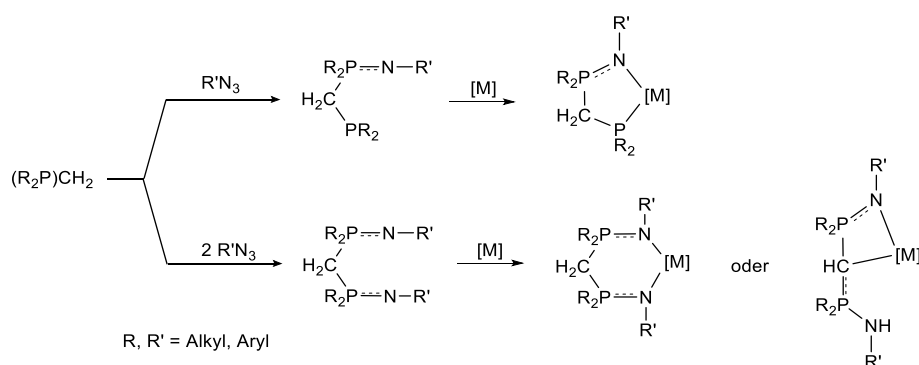
verläuft über eine nukleophile Substitution am Phosphoratom mit anschließender Deprotonierung. In Abhängigkeit von den Substitutionen am Stickstoff- oder Phosphoratom weisen Iminophosphorane einen schwachen oder ausgeprägten basischen Charakter auf.^[260]



Schema 70: Etablierte Syntheserouten zu Iminophosphoranen (schwarzer Kasten). Links: STAUDINGER-Reaktion^[265,266], rechts: KIRSANOV-Reaktion^[260].

Iminophosphorane agieren in der Regel als neutrale, monodentate Liganden, wobei die Koordination über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom erfolgt. Die korrespondierenden Anionen $[\text{R}_3\text{P}=\text{N}]^-$ und können als Zwei- oder vier-Elektronen-Donoren mit nur geringen π -Akzeptor Eigenschaften beschrieben werden.^[267] Sie sind somit in der Lage über das harte, elektronenreiche Stickstoffatom an elektronenarme Metallzentren zu koordinieren und stabile Komplexe zu bilden.^[268]

Heterofunktionale Phosphino-Iminophosphorane^[269] können über eine kontrollierte STAUDINGER-Reaktion ausgehend von methylenverbrückten Diphosphinen mit einem Äquivalent Azid dargestellt werden. Diese weisen die Möglichkeit eines chelatisierenden Bindungsmodus auf (Schema 71, oben). Zahlreiche Übergangsmetall-Komplexe auf Basis dieses Strukturmotivs sind bekannt.^[270]



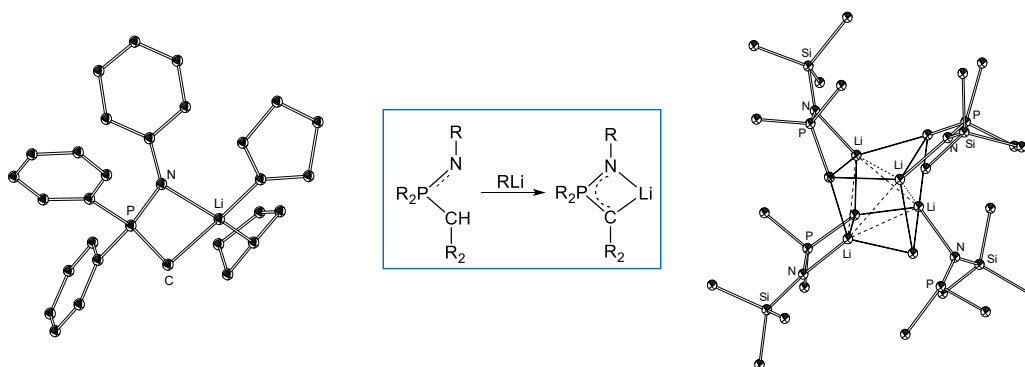
Schema 71: Unterschiedliche Reaktivität von methylenverbrückten Diphosphinen mit einem oder zwei Äquivalenten Azid zur Darstellung von Phosphino-Iminophosphoranen (oben) und Bis(iminophosphoranen) mit entsprechenden Bindungsmodi.

Bis(iminophosphorane) werden hingegen durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Azid erhalten.^[271] Nach der Metallierung mit Übergangsmetallen existieren zwei tautomere Formen (Schema 71, unten). Entweder erfolgt die Koordination über beide Stickstoffatome zu einem sechsgliedrigen

Metallazyklus, oder über ein Stickstoff- und ein Kohlenstoffatom zu einem viergliedrigen Ringsystem.

Die Methylenprotonen in Bis(iminophosphoranen) sind derart acide, dass eine einfache Deprotonierung zum monoanionischen $[\text{HC}(\text{R}_2\text{PNR}')_2]^-$ -Fragment führt, welches analog der in Schema 71 (unten) gezeigten tautomeren Formen, mittels eines vier- oder sechsgliedrigen Ringsystems koordinieren kann.

Die P-alkylsubstituierten Iminophosphorane des Typs $\text{H}\{\text{R}_2\text{C-PR}'_2\text{-NR}''\}$ sind ebenfalls leicht acide und können mithilfe gängiger metallorganischer Basen, wie zum Beispiel Lithiumorganylen, deprotoniert werden. Die negative Ladung ist über das Ligandenrückgrat delocalisiert, wobei mit steigendem sterischen Anspruch und zusätzlichen koordinierenden Lösungsmitteln monomere bis tetramere Strukturen gefunden werden (Schema 72).^[272–275]



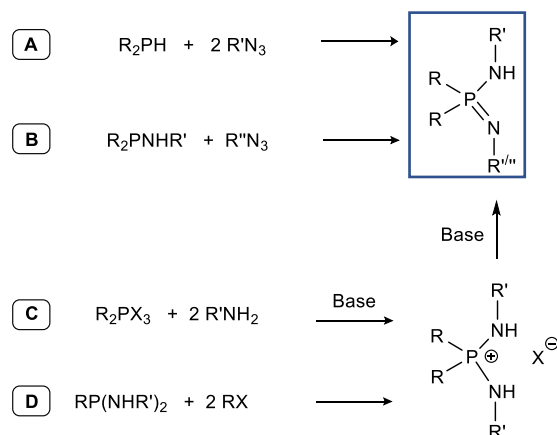
Schema 72: Links: monomere Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-NPh}\}(\text{thf})_2]$.^[272] Mitte: Allgemeine Reaktion zu Lithium-Verbindungen. Rechts: tetramere Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PMMe}_2\text{-NSiMe}_3\}]_4$.^[275]

In der Literatur wurden viele Reaktionen ausgehend von Lithium-Verbindungen auf Basis von P-alkylsubstituierten Iminophosphoranen beschrieben, wobei im Folgenden auf ausgewählte Beispiele eingegangen wird. Reaktionen von $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-NPh}\}(\text{thf})_2]$ (Schema 72, links) mit verschiedenen organischen Elektrophilen, insbesondere Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen, treten ausschließlich am Kohlenstoffzentrum auf.^[88] LAPPERT *et al.* untersuchten die Transmetallierungsreaktionen der Lithium-Verbindung $[\text{Li}\{\text{CHMe}_3\text{Si-PPh}_2\text{-NPh}\}]$ mit KOtBu und PbCl_2 , wobei der Bleikomplex strukturell als monomere Spezies charakterisiert wurde. Das Bleiatom koordiniert über kurze Blei-Kohlenstoff- (2.45 Å) und eher lange Blei-Stickstoff-Bindungen von 2.68 Å.^[276] DEHNICKE *et al.* beobachteten bei der Reaktion von $[\text{Li}\{\text{CHMe-PEt}_2\text{-NSiMe}_3\}]$ mit Kupferiodid die Bildung eines Li-Cu-Komplexes in dem Lithium- und Kupferionen nahezu linear koordiniert sind: das Lithiumatom durch das harte Stickstoff- und das Kupferatom durch die weicheren Kohlenstoffzentren. Die Transmetallierung dieser Lithium-

Verbindung mit äquimolaren Mengen von ZnCl_2 führte zur Bildung eines dodekanuklearen Zinkkomplexes, der in einer makrocyclischen Struktur vorliegt, die sechs chloridoverbrückte $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2\{\text{CHMe-PEt}_2\text{-NSiMe}_3\}_2]$ -Untereinheiten umfasst.^[274]

1.2 Aminoiminophosphorane als Ausgangsverbindungen für Diiminophosphinat-Liganden

Aminoiminophosphorane weisen sich gegenüber den P-alkylsubstituierten Iminophosphoranen durch ein NPN-Strukturmotiv aus und können über verschiedene Routen erhalten werden, wobei ausgewählte der ausführlich diskutierten Beispiele in Schema 73 zusammengefasst sind. Für eine Vielzahl von Verbindungen etablierte sich die Umsetzung von sekundären^[277] oder amins substituierten^[278] Phosphinen mit organischen Aziden über STAUDINGER-Reaktionen (vgl. A, B, Schema 73).

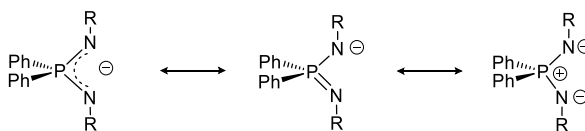


Schema 73: Zugangswege zu Aminoiminophosphoranen.^[277,278]

Methode **B** bietet als Einzige die Möglichkeit unsymmetrische Aminoiminophosphorane des Typs $\text{H}\{\text{R}'\text{NPR}_2\text{NR}''\}$ darzustellen.^[278] Bei den Methoden **C** und **D** werden zunächst Diaminophosphoniumsalze dargestellt, welche letztendlich über eine Reaktion mit einer starken Base ebenfalls zu Aminoiminophosphoranen¹¹ umgesetzt werden. Die Diaminophosphoniumsalze sind entweder über Aminolyse von Trihalophosphoranen in Gegenwart einer Base^[279] (Schema 73, **C**) oder mittels Alkylierung von Diaminophosphinen^[280] (Schema 73, **D**) zugänglich.

Deprotonierungsreaktionen der Aminoiminophosphorane unter Eliminierung von beispielsweise freien Aminen führen zu den gewünschten Metall-Komplexen, wobei die Aminoiminophosphorane in ihrer deprotonierten Form als monoanionische Diiminophosphinat-Liganden agieren können. Die mesomeren Grenzformeln sind in Schema 74 gezeigt.

¹¹ Aminoiminophosphorane werden auch als Diiminophosphinsäuren bezeichnet, woher sich der Begriff Diiminophosphinat ableitet.



Schema 74: Mesomere Grenzformeln des Diiminophosphinat-Liganden.

Alternativ können auch Alkalimetall-Verbindungen für Transmetallierungsreaktionen generiert werden, wobei in der Regel die Bildung eines Alkalimetallhalogenids als Triebkraft gilt.

Das im Fokus stehende NPN-System ist vergleichbaren NXN-Systemen in Abbildung 42 gegenübergestellt, wobei $X = CR^{[43]}$, $CNR_2^{[281]}$, $N^{[282-286]}$, $SR^{[287-290]}$ und $PR_2^{[268,291]}$ ist.

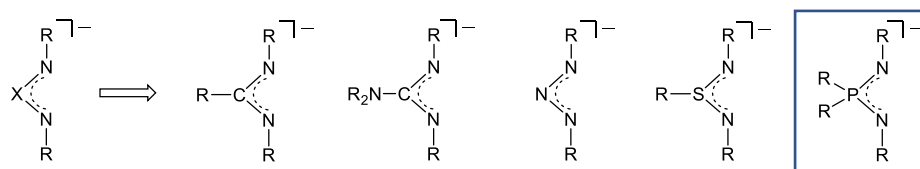


Abbildung 42: Monoanionische Amidinate, Guanidinate, Triazenide, Sulfinamidinate und Diiminophosphinate.

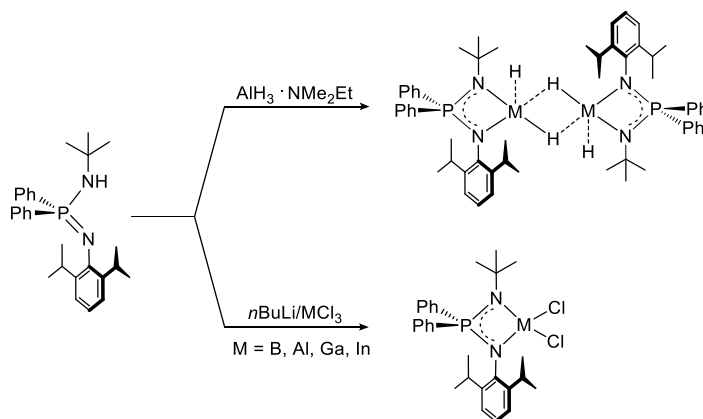
Die gezeigten Liganden des NXN-Typs weisen im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften auf. Zum einen bilden sie mit den Metallionen stabile viergliedrige Chelatkomplexe aus, zum anderen können die Koordinationszahlen der Metalle und der sterische Anspruch in den Komplexen aufgrund der vielseitigen Substitutionsmöglichkeiten gesteuert werden. Der häufigste Modus ist die chelatisierende Koordination, wobei zum Beispiel bei Amidinaten auch verbrückende Bindungsmodi realisiert werden oder sie als monodentate Liganden mit einer Stickstoff-Metall-Bindung fungieren.^[292] Die beiden letzteren Koordinationsmodi werden bei Diiminophosphinat-Liganden höchst selten gefunden. Hingegen weisen sich diese vor allem dadurch aus, dass in erster Linie nahezu planare homo- und heteroleptische MPN_2 -Ringe gebildet werden.^[268,291] Dies wird insbesondere dadurch gewährleistet, dass bei den Diiminophosphinaten mit 1.60 Å die längsten X-N-Bindungen ($X = P$) beobachtet werden, welche stumpfere N-M-N-Bisswinkel ($70-76^\circ$) erlauben.¹² Ein weiteres wesentliches Merkmal der Diiminophosphinat-Liganden ist, dass aufgrund der natürlichen Isotopenhäufigkeit des ^{31}P -Kerns von 100% dieser als spektroskopischer Marker dient, so dass Reaktionsverläufe stets kontrolliert werden können.

Obwohl das NPN-Strukturmotiv schon seit den 1970er Jahren bekannt ist,^[293] rückte das Potential der sehr elektronenreichen und das Metallzentrum gut abschirmenden Liganden erst Mitte der

¹² Beispiele für typische Werte für Bisswinkel: Boramidinate (1.45 Å, 64°), Amidinate (1.33 Å, 64°), Triazenide (1.30-1.36 Å, $58-64^\circ$), Sulfinamidinate (1.60-1.62 Å, $58-64^\circ$).

1990er Jahre in den Fokus.^[268] Diiminophosphinate wurden vielfach als Liganden in der Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie eingesetzt, diverse Beispiele für Aluminium und Gallium^[293,294], Titan und Zirkonium^[295–298], Chrom^[299–301], Cobalt^[302], Nickel^[303–307], Palladium und Platin^[308,309], Ruthenium^[310,311], Kupfer^[312,313], Silber^[314] und Zink^[305,315] wurden beschrieben. Dabei wurden zumeist Struktur motive mit SiMe₃-Substituenten an den Stickstoffatomen diskutiert, während die Substituenten am Phosphoratom variiert wurden. Durch die Einführung sterisch sehr anspruchsvoller *N*-Substituenten wie beispielsweise Mesityl-Einheiten gelang es CUI *et al.* im Jahr 2008 Seltenerdmetall-Dialkyl-Komplexe zu synthetisieren, die erfolgreich in der Polymerisationskatalyse von 3,4-Isopren eingesetzt werden konnten (siehe Unterkapitel 1.5).^[141] Daraufhin wuchs das Interesse, ALBAHILY *et al.* berichteten im Jahr 2011 über die Aktivität von Diiminophosphinato-Komplexen des Chroms, während STASCH *et al.* im Jahr 2012 die Stabilisierung von Magnesium-Magnesium-Bindungen niedriger Oxidationsstufen untersuchte, wofür sich beispielsweise Amidinat-Liganden bereits etabliert hatten.^[301,316,317]

Der im Rahmen dieser Arbeit mit Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersuchte unterschiedlich substituierte Diiminophosphinat-Ligand wurde in der Literatur bereits in Verbindungen mit Trielen diskutiert. PRASANTH und SINGH konnten ausgehend von diesem Liganden Aluminium-, Bor-, Gallium- und Indium-Diiminophosphinato-Komplexe darstellen (Schema 75).^[318,319] Basierend auf dem gleichen Ligandensystem wurden zudem heteroleptische Komplexe des Germaniums von den Autoren diskutiert.^[320]



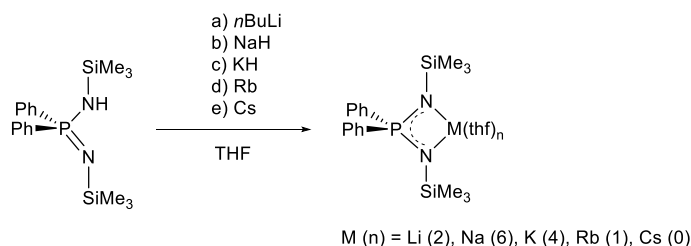
Schema 75: Darstellung eines Aluminium-Hydrido-Komplexes und Gruppe 13-Chlorido-Komplexen auf Basis des *t*Bu- und Dipp-substituierten Aminoiminophosphorans.^[318,319]

1.3 Diiminophosphinato-Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle

Diiminophosphinato-Komplexe der meisten Alkali- und Erdalkalimetalle wurden bereits in der Literatur diskutiert und wurden mit Ausnahme von Francium und Radium röntgenkristallographisch charakterisiert.^[321,322] Im Folgenden werden zunächst ausgewählte Literaturbeispiele von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle diskutiert, in einem weiteren Unterkapitel wird auf Beispiele von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle eingegangen.

1.3.1 Diiminophosphinato-Komplexe der Alkalimetalle

STEINER und STALKE synthetisierten die Alkalimetall-Derivate des Aminoiminophosphorans $\text{H}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}$ und untersuchten dessen Koordinationschemie.^[321] Es wurden Reaktionen ausgehend von $n\text{BuLi}$, NaH , KH , Rubidium und Cäsium durchgeführt. Durch Rekristallisation aus THF konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden (Schema 76).



Schema 76: Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle.^[321]

Die Lithium- und Kalium-Verbindungen weisen im Festkörper jeweils monomere Strukturen auf, während die Natrium-Verbindung ein solvens-separiertes Ionenpaar bildet. Dabei ist in der anionischen Einheit ein Natriumatom von zwei Diiminophosphinat-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert, während das Kation ein Natriumatom mit sechs koordinierenden THF-Molekülen darstellt. Dieses sogenannte Natrium-Sodiat ist das erste strukturell charakterisierte seiner Art, bei dem ein Natriumatom sowohl in der kationischen als auch in der anionischen Einheit beobachtet wurde.

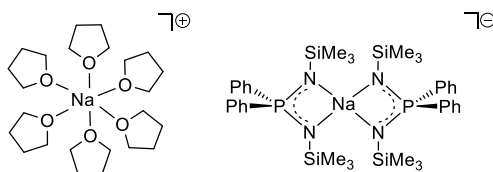


Abbildung 43: Erstes strukturell charakterisiertes Natrium-Sodiat von STEINER und STALKE.^[321]

Die Rubidium- und Cäsium-Verbindungen nehmen eine leiterförmige, oligomere Struktur an. Zweitens wurde lösungsmittelfrei erhalten, die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Cäsiumionen und den phosphorgebundenen Phenylringen führen zu einer polymeren Struktur im Festkörper.^[321] In der Literatur wurden weitere Lithium-Diiminophosphinato-Komplexe des Typs $[\text{Li}\{\text{R}'\text{N}-\text{PR}_2-\text{NR}''\}(\text{L})_2]$ ¹³ beschrieben, wobei sich einerseits die Struktur durch unterschiedliche koordinierende Lösungsmittel, andererseits aber auch durch verschiedene Substituenten am Ligandenrückgrat unterscheidet.^[318,323–326] Im Festkörper werden erwartungsgemäß nahezu planare viergliedrige Ringe ausgebildet, wobei das Lithiumatom unter Berücksichtigung koordinierender Lösungsmittelmoleküle stets die Koordinationszahl vier aufweist.^[327]

Arbeiten von STASCH und HAWLEY beschäftigten sich mit der strukturellen Diversität sterisch anspruchsvoller Alkalimetall-Diiminophosphinato-Komplexe.^[327] Es wurden die Aminoiminophosphorane $\text{H}\{\text{PPh}_2(\text{NR})_2\}$ ($\text{R} = \text{Dipp}, \text{Mes}$) vorgestellt, die mit $n\text{BuLi}$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ oder $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln zu den entsprechenden Alkalimetall-Komplexen umgesetzt wurden. Die erhaltenen Lithium-, Natrium- und Kalium-Verbindungen wurden strukturell untersucht, wobei Abweichungen von dem typischen Koordinationsmodus eines N,N' -chelatisierenden Diiminophosphinat-Liganden beobachtet werden konnten. So zeigte die Natrium-Verbindung $[\text{Na}\{\text{MesN}-\text{PPh}_2-\text{NMes}\}(\text{thf})_2]$ zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Ein Diiminophosphinat-Ligand verbrückte beide Natriumatome in einem $1\kappa\text{N}, 2\kappa\text{N}'$ -Modus, während im zweiten Molekül der Ligand gleichzeitig chelatisierend und verbrückend wirkte.^[327] Zudem wurde die Darstellung von $[\text{K}\{\text{DippN}-\text{PPh}_2-\text{NDipp}\}]$ über die Reaktion von äquimolaren Mengen an Aminoiminophosphoran und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Toluol mit einer sehr guten Ausbeute beschrieben. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigte oligomere Ketten, welche durch Wechselwirkungen des Kaliumatoms und den Arylresten resultierten (Abbildung 44).^[327] Auf Basis des sterisch anspruchsvolleren Diiminophosphinat-Liganden zeigte sich, dass die Molekülstruktur von $[\text{K}\{\text{MesN}-\text{PPh}_2-\text{NMes}\}]$ einen zusätzlichen N,N' -Chelat-Liganden aufweist.^[327]

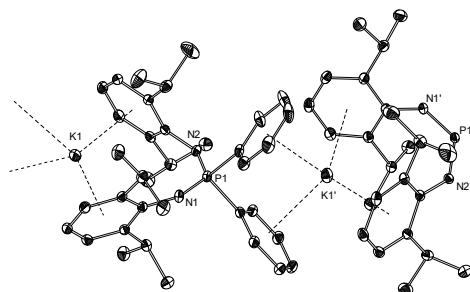


Abbildung 44: Molekülstruktur im Festkörper von $[\text{K}\{\text{DippN}-\text{PPh}_2-\text{NDipp}\}]$.^[327]

¹³ Ausgewählte Beispiele für $[\text{Li}\{\text{R}'\text{N}-\text{PR}_2-\text{NR}''\}(\text{L})_2]$: $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{SiMe}_3$, $\text{L} = \text{thf}$, Py ; $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Mes}$, $\text{R}'' = \text{Dipp}$, $\text{L} = \text{tmeda}$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = t\text{Bu}$, $\text{R}'' = \text{Dipp}$, $\text{L} = \text{thf}$.

Den Alkalimetall-Komplexen galt das Interesse da sie als geeignete Ausgangsstoffe für Salzmetathesereaktionen eingesetzt werden können und durch Folgereaktionen zu Metall-Metall-Bindungen führen sollten. $[K\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}]$ konnte in einer Salzmetathese mit ZnBr_2 zu $[\text{ZnBr}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}]_2$ umgesetzt werden.^[315] Die weitere Umsetzung mit einer Magnesium(I)-Verbindung führte zu dem gewünschten dimeren Zink(I)-Komplex mit zentraler Zink-Zink-Bindung (Abbildung 45). Es konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch genügt, um niedrige Oxidationsstufen zu stabilisieren, indem binukleare Disproportionierungsreaktionen verhindert werden.^[315]

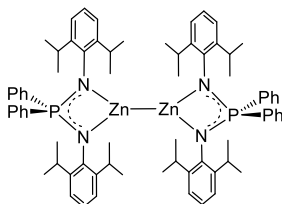
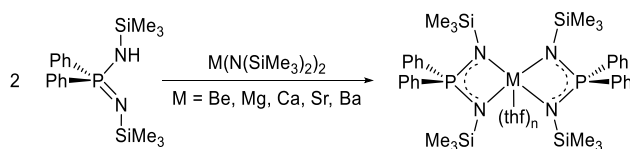


Abbildung 45: Diiminophosphinato-Zink(I)-Komplex.^[315]

1.3.2 Diiminophosphinato-Komplexe der Erdalkalimetalle

Erdalkalimetall-Verbindungen wurden von STALKE und STEINER im Jahr 1993 auf Basis des Aminoiminophosphorans $\text{H}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NSiMe}_3\}$ über die Deprotonierungsreaktion mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Erdalkalimetalle $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) erhalten.^[321] Es wurden Diiminophosphinato-Komplexe der allgemeinen Form $[\text{M}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NMe}_3\text{Si}\}_2(\text{thf})_n]$ dargestellt, die einheitliche Koordinationsmodi aufwiesen (Schema 77). Die Erdalkalimetalle sind jeweils chelatisierend von zwei Diiminophosphinat-Liganden umgeben, wobei als Konsequenz des größeren Ionenradius die Koordinationszahl von vier (Be, Mg) über fünf (Ca) zu sechs (Sr, Ba) ansteigt, was durch die zusätzliche Koordination von THF-Molekülen realisiert wird.



Schema 77: Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle.^[321]

Mithilfe von Untersuchungen der Festkörperstrukturen konnten Unterschiede im Hinblick auf die Eigenschaften der Metalle und den beiden Ebenen, die durch die NPN-Einheiten aufgespannt sind, beobachtet werden. Es wurde beobachtet, dass die Metallatome jeweils in der Ebene eines

Ligandenrückgrats zu liegen kommen (Abbildung 46, links oben), während sie aus der zweiten Ebene hinausragen (Abbildung 46, links unten). Dabei steigt diese Abweichung mit größerem Ionenradius des Metallatoms (Beryllium: 9.8 ppm, Barium: 55.7 ppm) und ist beispielhaft für den Strontium- und Barium-Komplex in Abbildung 46 (rechts) gezeigt.^[321]

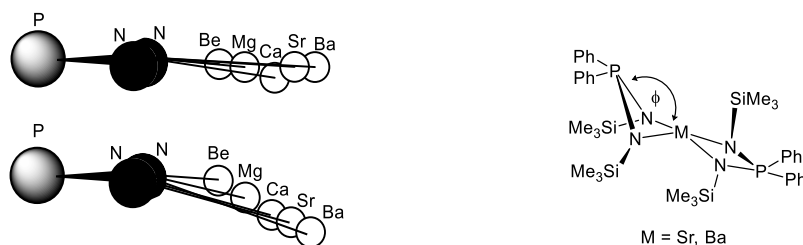
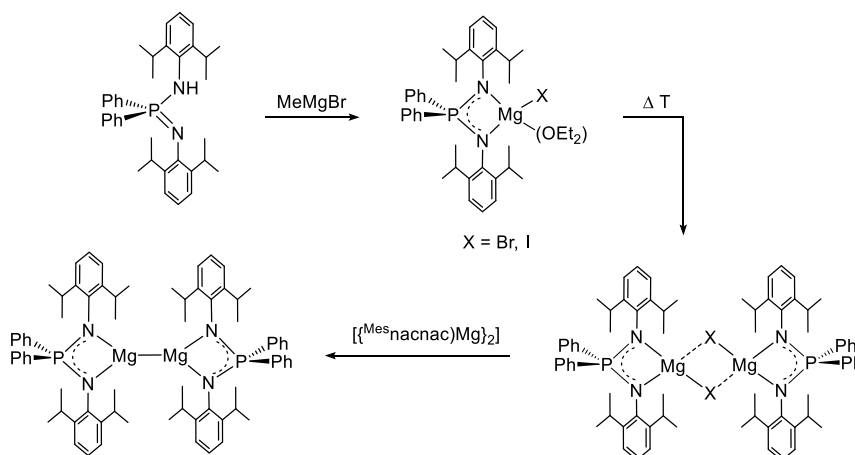


Abbildung 46: Links: Abweichung der Erdalkalimetalle aus der MPN₂-Ebene. Rechts: Abweichung der Planarität einer NPN-Einheit. Das Phosphoratom eines Liganden ist auf das Metallatom gerichtet, während sich dieses in der Ebene des zweiten Liganden befindet.^[321]

Zunächst erschien dies erstaunlich, da es aufgrund der Abwinklung der Metalle zu einer MPN₂-Ebene zu einer höheren Abstoßung der Substituenten am Ligandenrückgrat führen sollte. Eine nahezu planare Anordnung beider MPN₂-Ebenen, wie sie annähernd für den Beryllium- und Magnesium-Komplex gefunden wurde, sollte die sterische Abstoßung vermindern. Daher sollte der Winkel ϕ in Abbildung 46 (rechts) für beide Anionen nahe 180° liegen, da es keine offensichtlichen Packungseffekte gibt, die eine Neigung des zentralen Phosphoratoms eines Liganden zum Metallzentrum bewirken. Bei den Komplexen des Strontiums und des Bariums werden allerdings Winkel ϕ von ungefähr 160° gefunden. Die Autoren begründeten die Befunde derart, dass mit steigender Polarisierbarkeit des Erdalkalimetalls das Bestreben einer Interaktion mit der delokalisierten Elektronendichte im Ligandenrückgrat ansteigt.

In der Literatur wird erst im Jahre 2014 ein weiteres Beispiel für einen Diiminophosphinato-Komplex des Magnesiums beschrieben.^[328] Nach erfolgreicher Darstellung eines neuen dimeren Zink(I)-Komplexes (Abbildung 45) berichtete STASCH über eine stabile dimere Magnesium-Verbindung mit Magnesium-Magnesium-Bindungen.^[328] Analog zu bekannten Reaktionen der ebenfalls NH-basierten Guanidine^[316] und β -Diketimine^[329] wurde das Aminoiminophosphoran mit MeMgX (X = Br, Cl) zur Reaktion gebracht, anschließendes Erhitzen und Reduktion mit einer Magnesium(I)-Verbindung führte zu dem dimeren Magnesium-Komplex (Schema 78).



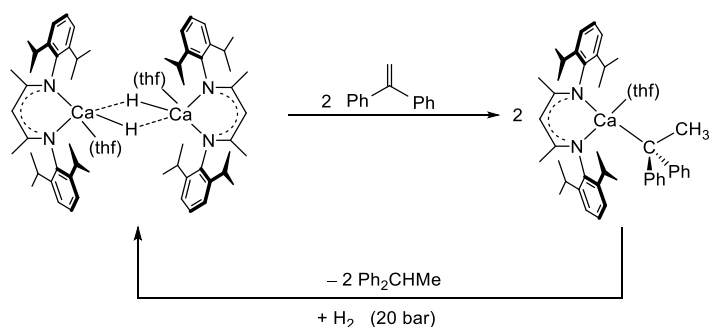
Schema 78: Darstellung des dimeren Magnesium(I)-Komplex ausgehend von $H\{DippN-PPh_2-NDipp\}$.^[328]

1.3.3 Erdalkalimetall-Katalyse – „Ca“-talysis

Weltweit werden in der chemischen Industrie Reaktionen von elementarem Wasserstoff mit organischen Verbindungen im großen Maßstab durchgeführt.^[330] Insbesondere katalysierte Hydrierungsreaktionen sind essentiell für die Produktion von zahlreichen kommerziellen Produkten, wie Kunststoffen, Nahrungsmitteln und Pharmazeutika.^[331] Um einen thermodynamisch günstigen Reaktionspfad zu ermöglichen sind Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen essentiell. Trotz der ständigen Weiterentwicklung und Verbesserung von Übergangsmetallkatalysatoren, ist zu beachten, dass die eingesetzten Metalle¹⁴ zumeist kostenintensiv, selten und giftig sind. Nicht nur der Einsatz dieser Metalle, sondern auch die Entsorgung giftiger Rückstände führt dazu, dass kostengünstigere Alternativen wie die nachhaltigeren Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel verwendet werden.^[332] Des Weiteren wurden verschiedene Bor- und Phosphor-Verbindungen, sogenannte frustrierte LEWIS-Paare, entwickelt, die in reversiblen Prozessen mit Wasserstoff reagieren.^[333]

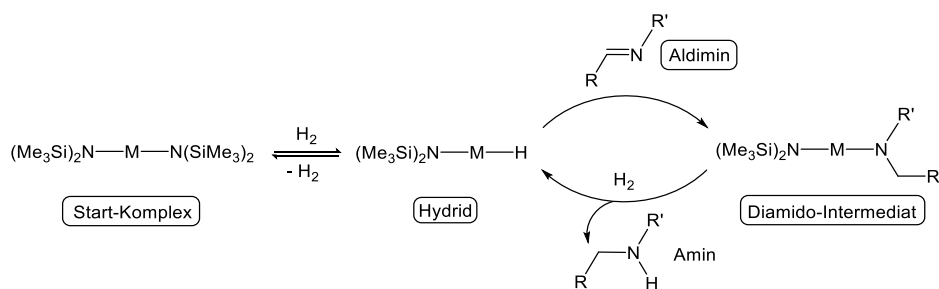
Bereits im Jahr 2008 wurde für die Hydrierung von Alkenen ein bemerkenswerter Calcium-basierter Katalysator beschrieben (Schema 79).^[334] Dies lieferte den Nachweis, dass auch Systeme ohne Übergangsmetalle Hydrierungen katalysieren können und kippten somit ein 100 Jahre altes Dogma der Chemie. Daraufhin wurde in den letzten zehn Jahren ein Wachstum der Chemie der Erdalkalimetalle für katalytische Anwendungen beobachtet.^[335–337] So fügten beispielsweise HARDER *et al.* effektive Hydrierungskatalysatoren auf Basis von Erdalkalimetallen der Liste von möglichen Alternativen hinzu.^[51]

¹⁴ In der Regel werden die Metalle Platin, Palladium, Ruthenium und Rhodium eingesetzt. Für die Rhodium-katalysierte Hydrierung von Olefinen wird beispielsweise der Wilkinson-Katalysator $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ verwendet.



Schema 79: Hydrierung von 1,1-Diphenylethylen.^[334]

Kürzlich zeigte ebenfalls die Gruppe um HARDER, dass auch Silazanide der Form $M(\text{NSiMe}_3)_2$ ¹⁵ als Katalysatoren für die Hydrierung von Aldiminen fungieren können.^[336] Wird die Effizienz der Umsetzung, die breite Anwendbarkeit und die Toleranz funktioneller Gruppen betrachtet, so gilt diese Arbeit als weiterer Meilenstein in dem sich schnell entwickelnden Gebiet der Katalyse mit Verbindungen der Erdalkalimetalle.



Schema 80: Vereinfachter Mechanismus zur Hydrierung mit Erdalkalimetall-basierten Katalysatoren. $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; R ist typischerweise ein Aromat; $R' = t\text{Bu, } i\text{Pr, Ph oder Mes}$.^[335]

Der postulierte Mechanismus (Schema 80) für den Katalysezyklus zeigt, dass der Katalysator zuerst mit molekularem Wasserstoff reagiert und ein Hydrido-Intermediat bildet, wobei es sich vermutlich um einen reversiblen Prozess handelt. Ausgehend von der intermediären hydridischen Spezies insertiert das Aldimin in die M-H-Bindung und ein Diamido-Intermediat wird gebildet. Dieses reagiert mit H_2 unter anschließender Freisetzung des Amins als Hydrierungsprodukt, wobei das Hydrid für weitere Katalysezyklen regeneriert wird. Theoretische Berechnungen konnten den Hydridmechanismus bestätigen. Es wurden verschiedenste Reaktionen durchgeführt, bei denen abhängig vom jeweiligen Substrat, Katalysator und Bedingungen bis zu 99%ige Umsätze erreicht werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrierungen für sterisch sehr anspruchsvolle Aldimine mit einem weniger elektrophilen Kohlenstoffatom deutlich langsamer verlaufen. Die katalytische Aktivität nimmt abhängig von der Größe des Ionenradius ab und ist für den

¹⁵ $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$

Magnesium-Komplex am geringsten. Es wurde zudem festgestellt, dass die Calcium-Verbindung einen hochwirksamen Katalysator in der Aldimin-Hydrierung darstellt, welcher durch die Modifikation der Liganden zusätzlich optimiert werden kann. Da die meisten Aldimine phenylsubstituierte Imin-Kohlenstoffatome aufweisen, sind die entwickelten Katalysatoren besonders attraktiv aufgrund ihrer Toleranz gegenüber elektronenziehenden- oder schiebenden Gruppen. Allerdings war es nicht möglich Ketimine zu hydrieren, die sich derart von Aldiminen unterscheiden, dass sie zwei organische Substituenten am Imin-Kohlenstoffatom tragen. Die Autoren konnten jedoch die aktive Form des Katalysators nicht zweifelsfrei nachweisen. Im Fall, dass der Calcium-Komplex nur mit Wasserstoffgas zur Reaktion gebracht wurde, konnte zwar das postulierte Hydrid-Intermediat nachgewiesen werden, jedoch entstanden zusätzlich Aggregate. Verglichen mit industriellen Prozessen, die durch Übergangsmetallkomplexe katalysiert werden, verwendeten HARDER *et al.* größere Mengen des Katalysators und beobachteten trotzdem nur relativ langsame Umsetzungen.

Nichtsdestotrotz erweitern diese Ergebnisse den Umfang für Hydrierungskatalysatoren, die im Vergleich zu etablierten Katalysatormetallen auf häufig vorkommenden Erdalkalimetallen basieren. Die Möglichkeit des Einsatzes von kostengünstigen und ungiftigen Katalysatoren für die industrielle Anwendung wurde damit avisiert. Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen sollte daran gearbeitet werden, die Aktivität solcher Katalysatoren zu verbessern und Katalysatoren zu finden, die das Vorhandensein von industriellen Verunreinigungen tolerieren. Nicht nur für die Hydrierung konnten Erdalkalimetall-Komplexe als Katalysatoren erfolgreich eingesetzt werden, sondern beispielsweise auch bei Hydroaminierungsreaktionen, Hydrosilylierungen sowie Hydroborierungen. Für weitere Informationen sei auf den Übersichtsartikel von HILL *et al.* verwiesen.^[48]

1.4 Diiminophosphinato-Komplexe der Seltenerdmetalle

Im Hinblick auf ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften können Diiminophosphinato-Komplexe mit NPN-Strukturmotiv als Analogon für Cyclopentadienyl-Einheiten betrachtet werden.^[41,338] Aufgrund dessen haben sie sich seit den 1990er Jahren vor allem in der Seltenerdmetallchemie als starke Elektronen-Donoren etabliert.^[339]

Besonders deutlich wird dies am Beispiel des von EDELMANN *et al.* beschriebenen Ytterbium-Komplexes $[\text{Yb}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NMe}_3\text{Si}\}_2(\text{thf})_2]$ (Abbildung 47, A).

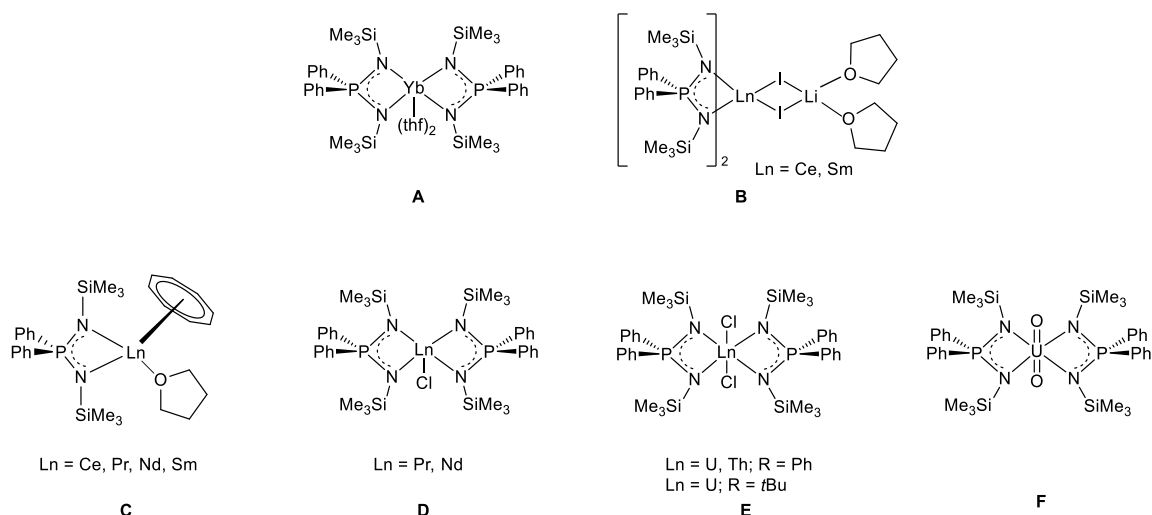


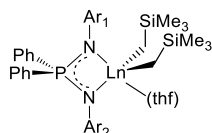
Abbildung 47: Ausgewählte Beispiele von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle.^[338–341]

Der Diiminophosphinat-Ligand ist in der Lage, ein Ytterbium in der Oxidationsstufe +2 zu stabilisieren, der Ytterbium-Komplex war mittels einer Reaktion des Lithium-Derivats mit YbI_2 zugänglich.^[338] Über die analoge Umsetzung mit SmI_2 wurde ein Samarium(II)-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Sm}(\mu\text{-I})_2\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NMe}_3\text{Si}\}_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ erhalten (Abbildung 47, **B**). Das Strukturmotiv $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-X})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ ¹⁶ war bis zur Synthese des Samarium-Komplexes lediglich aus der Cyclopentadienyl-Chemie der Lanthanoide hinreichend bekannt.^[342,343]

Der analoge Cer(III)-Diiminophosphinato-Komplex $[\text{Ce}(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NMe}_3\text{Si}\}_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ wurde im Jahr 2015 ebenfalls von EDELMANN *et al.* vorgestellt.^[340] Darüber hinaus ist der Diiminophosphinat-Ligand auch in der Lage, Cyclooctatetraenyl-Halbsandwich-Komplexe der Lanthanoide zu stabilisieren (Abbildung 47, **C**).^[339] In der Literatur werden auch Ln(III)-Chloro- sowie Ln(IV)- und Ac(IV)-Chloro- und Oxo-Komplexe (Abbildung 47, **D-F**) erwähnt.^[341]

Von HILL *et al.* wurde über einige Seltenerdmetall-Komplexe mit chiralen Diiminophosphinat-Liganden berichtet, die eine hohe Aktivität als Einkomponenten-Katalysatoren in der stereoselektiven Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) zeigten.^[294] CUI und HOU publizierten vor allem Scandium-, Yttrium- und Lutetium-Komplexe, die eine große Vielfalt in der Substitution des Ligandenrückgrats mit unterschiedlichen aromatischen Resten aufwiesen.^[45] Die Komplexe zeigten hohe katalytische Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren (Abbildung 48).

¹⁶ X = Halogen



$Ar_1 = \text{Mes}, Ar_2 = \text{Ph}: \text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}$
 $Ar_1 = 2\text{-EtC}_6\text{H}_4, Ar_2 = \text{Dipp}: \text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Er}$
 $Ar_1 = Ar_2 = 2\text{-MeC}_6\text{H}_4: \text{Ln} = \text{Lu}$

Abbildung 48: Ausgewählte Beispiele von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle von CUI und HOU.^[45]

In der eigenen Arbeitsgruppe konnte ebenfalls eine Reihe von Diiminophosphinato-Komplexen dargestellt werden, die in Abbildung 49 gezeigt sind.^[76] Dafür wurde das bis *dato* in der Seltenerdmetallchemie unbekannte, sterisch anspruchsvolle und einfach zugängliche Aminoiminophosphoran $\text{H}\{t\text{BuN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ untersucht.

Es wurden Diiminophosphinato-Mono- und Dialkyl- sowie Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle dargestellt, welche überdies erfolgreich auf ihre Reaktivität getestet wurden.^[76]

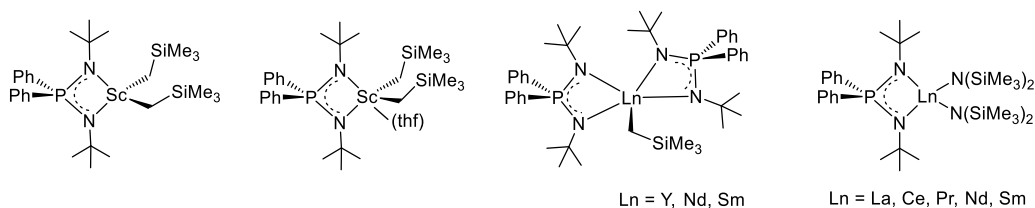


Abbildung 49: Von HANGALY dargestellte Diiminophosphinato-Komplexe der Seltenerdmetalle.^[76]

Es konnte gezeigt werden, dass ausgewählte Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexe des Typs $[\text{Ln}\{\text{NPN}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ für die Protolyse mit Phenylacetylen eingesetzt werden konnten und in der Lage waren unter Alkylabstraktion kationische Spezies zu bilden. Eine selektive Reaktion zu monochloridosubstituierten Diiminophosphinato-Komplexen wurde mit Chloroform beobachtet, während die σ -Bindungsmetathese mit Phenylsilan einen Hydrido-Komplex lieferte. Bei der Umsetzung eines Yttrium-Monoalkyl-Komplexes mit Kohlenstoffmonoxid, konnte eine ungewöhnliche Reaktion beobachtet werden. Dabei handelte es sich um eine durch zwei Metallzentren vermittelte Kupplung von vier CO-Einheiten zu einem Chromophorliganden, der sich formal von einer reduzierten Tetracarbonylverbindung ableitet (Abbildung 50, links).

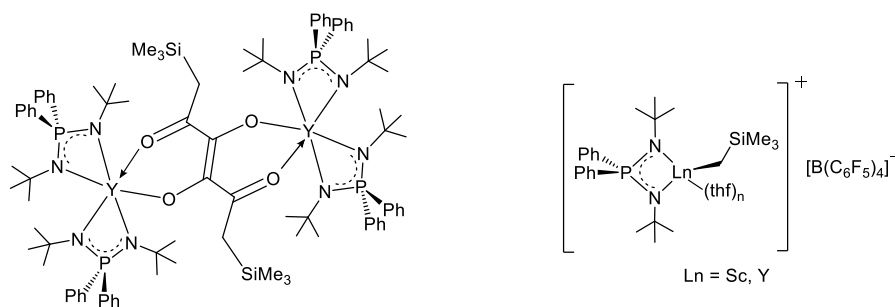


Abbildung 50: Links: Insertionsprodukt einer Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid, Rechts: Kationische Spezies von Diiminophosphinato-Alkyl-Komplexen.^[76]

Die Reaktionen der Dialkyl-Komplexe des Scandiums und Yttriums führten zur selektiven Bildung von kationischen Spezies, die NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden und solvens-getrennte Ionenpaare zeigten (Abbildung 50, rechts). Auch Polymerisationsreaktionen konnten erfolgreich durchgeführt werden. So zeigten die kationischen Komplexe des Scandiums und Yttriums gute Aktivitäten in der Isoprenpolymerisation, allerdings mit mäßigen Selektivitäten. Als einzige Ausnahme erwies sich die kationische Spezies des Yttrium-Komplexes, die eine 70%ige 1,4-*cis*-Selektivität zeigte. Der Einsatz von Amido- sowie Dialkyl-Komplexen bei der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton resultierte in nahezu quantitativen Ausbeuten.^[76]

2 Zielsetzung

Im Allgemeinen gelten Diiminophosphinat-Liganden mit dem zentralen Strukturmotiv einer NPN-Einheit, aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften als Analoga zu den Cyclopentadienyl-Liganden. Eine Vielzahl von Diiminophosphinato-Komplexen zeigten bereits großes Potential in Katalysereaktionen.

Im Rahmen dieses Kapitels sollten unterschiedlich substituierte Diiminophosphinat-Liganden auf ihr Koordinationsvermögen gegenüber Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersucht werden. Dabei lag der Fokus darauf, dass mindestens ein *N*-Alkylsubstituent im Ligandenrückgrat zugegen war. Diese Ligandenklasse in Verbindung mit s-Block-Metallen fand bisher in der Literatur kaum Beachtung. Es sollte evaluiert werden inwieweit der sterische Anspruch und die Donoreigenschaften ausreichen, um homo- und heteroleptische Komplexe der Erdalkali- und Seltenerdmetalle zu stabilisieren.

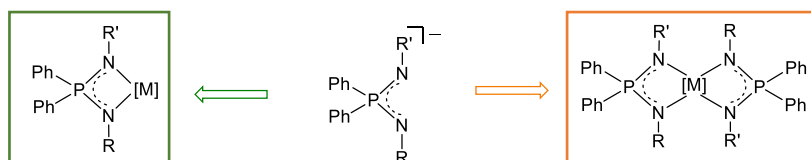


Abbildung 51: Monoanionische Diiminophosphinat-Liganden (mittig) und geplante Komplexierungsreaktionen zu heteroleptischen (links) bzw. homoleptischen (rechts) Verbindungen, [M] abgesättigtes Metallatom, R = Alkyl oder Aryl, R' = Alkyl.

Der Fokus der Synthese von Erdalkalimetall-Verbindungen sollte auf der Darstellung von Calcium-Komplexen liegen, welche in den letzten Jahren großes Potential in Katalysereaktionen zeigen konnten. Im Hinblick auf ein ausgeprägtes Umweltbewusstsein wird es zukünftig immer wichtiger werden geeignete Alternativen für kostenintensive, seltene und giftige Katalysatormetalle wie beispielsweise Platin und Palladium zu finden. Calcium erfüllt diese Voraussetzungen, da es mit 3.4% am Aufbau der Erdhülle beteiligt ist und somit zu einem der am häufigsten vorkommenden Elemente gehört.

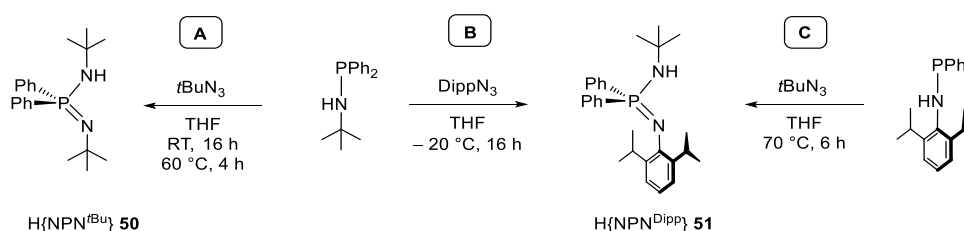
Seltenerdmetall-Komplexe sollten mithilfe von Amin- oder Alkaneliminierungsreaktionen dargestellt werden, wodurch diese hochreaktive Amido- oder Alkylfunktionalitäten aufweisen. Reaktivitätsstudien, wie die Insertion von Kohlenstoffmonooxid oder Hydrierungsreaktionen mit PhSiH_3 , sollten das Anwendungspotential dieser Verbindungen aufzeigen.

3 Diskussion der Ergebnisse

Zur Untersuchung der Koordinationschemie von s-Block-Metallen mit Diiminophosphinaten wurde auf zwei literaturbekannte Verbindungen zurückgegriffen, welche vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich ihres Koordinationsvermögens aufweisen. So wird im Folgenden die Chemie des symmetrischen Aminoiminophosphorans $\text{H}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ ($\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$) **50** und des unsymmetrischen $\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ ($\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$) **51** untersucht.^[318,344]

3.1 Darstellung der Aminoiminophosphorane **50** und **51**

Im Allgemeinen können Aminoiminophosphorane über eine STAUDINGER-Reaktion in guten Ausbeuten erhalten werden.^[277,278] Das symmetrisch substituierte Aminoiminophosphoran $\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50** wurde im Rahmen dieser Arbeit angelehnt an eine Literaturvorschrift von HANGALY dargestellt,^[344] wobei das Aminophosphin $\text{Ph}_2\text{P-NH}t\text{Bu}$ mit $t\text{BuN}_3$ in THF umgesetzt wurde (Schema 81, Route A). **50** wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten, der in gängigen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Der literaturbekannte Zugang für die Darstellung des unsymmetrisch substituierten Aminoiminophosphorans $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** erfolgte ausgehend vom Aminophosphin $\text{Ph}_2\text{P-NH}t\text{Bu}$, welches mit DippN_3 zu **51** reagierte (Schema 81, Route B). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde $\text{Ph}_2\text{P-NHDipp}$ mit $t\text{BuN}_3$ in THF umgesetzt (siehe Schema 81, Route C). Durch Erhöhung der Temperatur konnte die Reaktionszeit verringert und die Ausbeute auf 87% gesteigert werden (vgl.^[318]: 70%).



Schema 81: Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Aminoiminophosphorane $\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}\text{H}$ **50** und $\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}\text{H}$ **51**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 von $\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50** wird ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -21.1$ ppm detektiert, während das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** ein tieffeldverschobenes Signal bei $\delta_{\text{P}} = -16.0$ ppm zeigt.

Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50** zeigt analog zu den literaturbekannten symmetrischen Aminoiminophosphoranen^[327] $\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NDipp}\}$ und $\text{H}\{\text{MesN-PPh}_2\text{-NMes}\}$ jeweils zwei Resonanzen für die stickstoffgebundenen Substituenten (hier: *tert*-Butylgruppen),

weswegen von einer lokalisierten Aminoimino-Konfiguration bei Raumtemperatur ausgegangen werden kann. So zeigen die Spektren zwei breite Singulets bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 1.19$ und 1.53 ppm (Abbildung 52) und $\delta_{\text{C}} = 32.5$ und 35.8 ppm für die *tert*-Butylgruppen. Im Gegensatz dazu wird im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.08$ ppm für die *tert*-Butylgruppe detektiert. Des Weiteren wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.66$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HP}} = 7.7$ Hz für das stickstoffgebundene Proton detektiert, während für $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** ein breites Singulett beobachtet wird ($\delta_{\text{H}} = 2.52$ ppm). Im IR-Spektrum werden die NH-Schwingungen bei Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 3376\text{ cm}^{-1}$ für $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und 3339 cm^{-1} für $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** detektiert. Die Methylgruppen der beiden *iso*-Propylreste spalten ebenfalls in ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.25$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz auf und die dazugehörige CH-Einheit zeigt ein Septett ($\delta_{\text{H}} = 3.83$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz). Die Protonen in *meta*-Position des Dipp-Substituenten werden als Multiplett mit jeweils einem Integral von zwei bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 7.24\text{--}7.27$ ppm detektiert, während das Signal für das Proton in *para*-Position von einem Multiplett der Phenylprotonen in *meta*- und *para*-Position überlagert wird ($\delta_{\text{H}} = 7.00\text{--}7.09$ ppm).

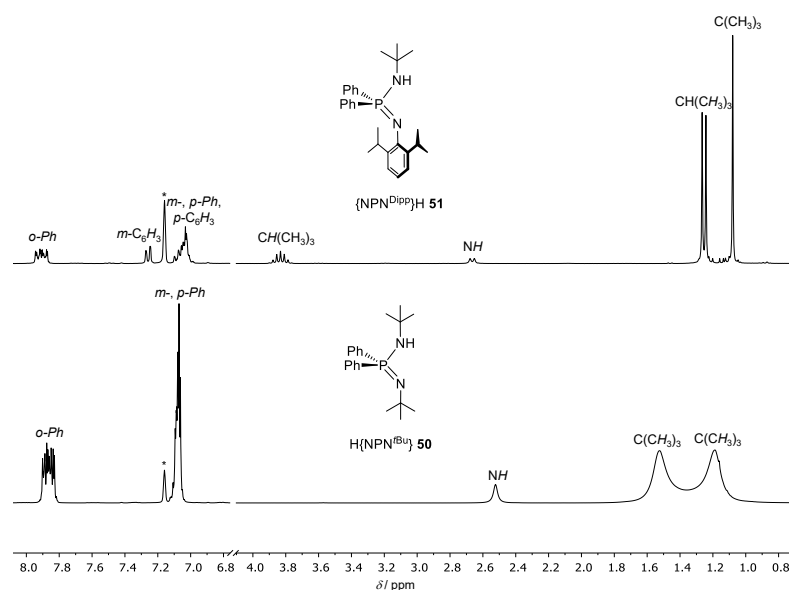


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektren der Aminoiminophosphorane **50** (unten) und **51** (oben) in Benzol- d_6 (300.1 MHz, 300 K). Das Restprotonensignal von Benzol- d_6 ist mit * gekennzeichnet.

Bei einer ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung in THF- d_8 , werden die Protonen des Dipp-Substituenten in *meta*- und *para*-Position als zwei getrennte Multipletts detektiert.¹⁷ Der aromatische Bereich von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** zeigt ein Signalset von zwei Multipletts, welche den Protonen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position der Phenylgruppen zugeordnet werden können.

¹⁷ $\delta_{\text{H}} = 6.57\text{--}6.62$ (m, 1H, *p*-C₆H₃), $6.84\text{--}6.87$ (m, 2H, *m*-C₆H₃) ppm in THF- d_8 .

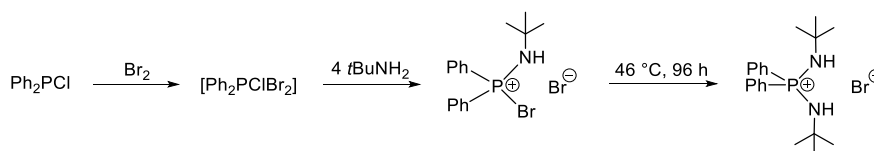
In den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** werden aufgrund von Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen die meisten Signale als Dubletts detektiert. Ausgenommen sind die Signale der *iso*-Propylgruppen und der *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffatome des Dipp-Substituenten sowie die der *tert*-Butylgruppen von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50**, wobei letztere als breite Singulets detektiert werden. Interessanterweise wird eine $^5J_{\text{CP}}$ -Kopplung des *para*-Kohlenstoffatoms des Dipp-Rests beobachtet ($\delta_{\text{C}} = 119.7$ ppm, $^5J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, *p*- C_6H_3).^[345] Des Weiteren wird auch die $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung des *ipso*-Kohlenstoffatoms ($^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz) des substituierten Phenylrings beobachtet. Die Analytik stimmt mit Literaturdaten überein.^[318,344]

3.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle

Die Untersuchungen von Alkalimetall-Komplexen mit diversen, monoanionischen Diiminophosphinat-Liganden sind vielfältig (siehe Einleitung). Im Speziellen wurden Komplexe des Aminoiminophosphorans $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und der unsymmetrischen Variante $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** bisher selten in der Literatur diskutiert. Beschrieben wurde bisher lediglich die Lithium-Verbindung auf Basis von **51**, die in Rahmen der Arbeiten von SINGH *et al.* röntgenkristallographisch untersucht wurde.^[318]

3.2.1 Darstellung von $[\text{Li}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}]$ **52**

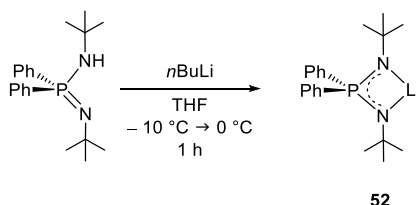
Die Lithium-Verbindung basierend auf **50** wurde zwar *in situ* synthetisiert, allerdings nie isoliert beziehungsweise charakterisiert. CRISTAU *et al.* entwickelten eine Eintopfsynthese unter anderem zur Darstellung von Diphenyl-*N-tert*-butyl-ketenimin. Das dafür benötigte Diaminophosphoniumsalz $[\{\text{tBuHN-PPh}_2\text{-NHtBu}\}^+\text{Br}^-]$ wurde über eine Reaktion von Brom mit Diphenylchlorophosphin und anschließender Substitution des Halogens am Phosphoratom durch vier Äquivalente des primärenamins tBuNH_2 dargestellt (Schema 82).^[346]



Schema 82: Eintopfsynthese zur Darstellung des Diaminophosphoniumsalzes $[\{\text{tBuHN-PPh}_2\text{-NHtBu}\}^+\text{Br}^-]$ nach CRISTAU *et al.*^[346]

Die Lithium-Verbindung wurde anschließend lediglich als Zwischenprodukt für die weitere Reaktion mit Diphenylacetylchlorid zum Diphenyl-*N-tert*-Butyl-ketenimin dargestellt, wobei nur ein ^{31}P -NMR-spektroskopischer Nachweis stattfand.

Die Darstellung der Lithium-Verbindung **52** gelang über eine Deprotonierungsreaktion mit *n*BuLi (Schema 83). Dazu wurde das Aminoiminophosphoran H{NPN^{*t*Bu}} **50** in THF aufgenommen, auf –10 °C gekühlt und langsam mit *n*BuLi in *n*Hexan versetzt. Die Reaktionslösung verfärbte sich umgehend von farblos zu gelb. Bereits nach einer Stunde konnte mittels ³¹P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle eine vollständige Reaktion beobachtet werden.



Schema 83: Darstellung von **52** über Deprotonierung mit *n*BuLi.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum, Ausfällen des Produkts **52** in *n*Pentan und anschließendem Trocknen im Feinvakuum, wurde die Lithium-Verbindung **52** in einer moderaten Ausbeute von 69% und gemäß der NMR-Spektren sowie der elementaranalytischen Untersuchung ohne koordinierende THF-Moleküle erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass der Ligand verbrückend koordiniert, da die Verbindung **52** eine sehr gute Löslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel Benzol-*d*₆ aufweist. Ein ähnliches Lösungsverhalten beobachtete STASCH *et al.* bei der Untersuchung der Eigenschaften der sterisch anspruchsvollen Aminoiminophosphorane H{DippN-PPh₂-NDipp} und H{MesN-PPh₂-NMes}, wobei stets die unpolaren Arylgruppen das elektropositive Metallzentrum abschirmten.^[327,328]

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 12.3$ ppm und ist somit gegenüber dem Aminoiminophosphoran ins Tieffeld (δ_P (H{NPN^{*t*Bu}} **50**) = –21.1 ppm) verschoben. Durch die Ausbildung der Metallbindungen wird Elektronendichte aus dem Ligandenrückgrat gezogen, was hier zur Tieffeldverschiebung des Phosphor-Signals führt.

Die Lithium-Verbindung **52** zeigt auf der NMR-Zeitskala eine hohe Symmetrie, dadurch wird ein einfacher Signalsatz erhalten. Es werden drei Signale detektiert, wovon eins den beiden *tert*-Butylgruppen ($\delta_H = 1.21$ ppm) und die weiteren zwei Signale dem charakteristischen Set von zwei Multipletts der *ortho*- ($\delta_H = 8.15$ – 8.21 ppm), *meta*- und *para*-substituierten ($\delta_H = 7.19$ – 7.28 ppm) Phenylprotonen zugeordnet werden konnten.

Im Vergleich zum Aminoiminophosphoran H{NPN^{*t*Bu}} **50** lassen sich anhand der chemischen Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum keine signifikanten Unterschiede erkennen. Allerdings sind Veränderungen bei den Kopplungskonstanten ersichtlich. Hervorzuheben ist dabei die Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung der *tert*-Butylgruppen mit $^3J_{CP} = 9.5$ Hz, die nun beobachtet werden kann, da durch die Komplexbildung die Kohlenstoffatome chemisch äquivalent werden.

Anstatt zwei breiten Singulets für jeweils eine *tert*-Butylgruppe, wird nun nur noch ein Signal in Form eines Dubletts detektiert. Zudem ist eine Abnahme der Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungskonstante des *ipso*-Kohlenstoffatoms ($^1J_{\text{CP}}(\mathbf{52}) = 81.3 \text{ Hz}$ vs. $^1J_{\text{CP}}(\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\} \mathbf{50}) = 125.3 \text{ Hz}$) zu beobachten, was durch die Verteilung der Elektronendichte über die NPN-Einheit erklärt werden kann.

Weiterhin konnten geeignete Einkristalle für die röntgenkristallographische Untersuchung aus einer mit *n*Pentan überschichteten THF-Lösung bei -24°C erhalten werden. Der Komplex **52** kristallisiert mit zwei zusätzlichen Molekülen THF aus, die an das Lithiumatom koordinieren. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 53 gezeigt. Aufgrund der unzureichenden Güte des Datensatzes werden die Bindungslängen im Folgenden nur grob verglichen.

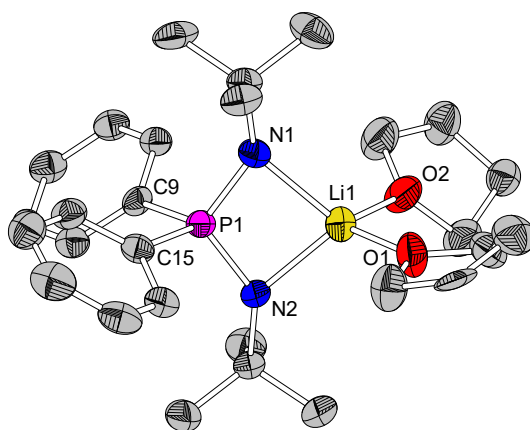
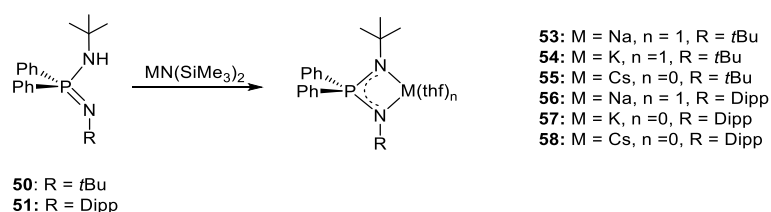


Abbildung 53: Molekülstruktur von **52**. Die Wasserstoffatome und die Fehlordnung eines THF-Moleküls sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel $^\circ$: Li1-O1 1.950(8), Li1-O2 1.930(7), P1-N1 1.595(3), P1-N2 1.592(3).

Die Lithium-Verbindung **52** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im planaren, viergliedrigen LiPN_2 -Ring besitzt das Lithium-Atom die Koordinationszahl von vier, welche durch die zusätzliche Koordination von zwei THF-Molekülen bedingt ist. Diese verzerrt tetraedrische Koordination des Lithiumatoms ist typisch für eine Reihe von Lithium-Diiminophosphinato-Komplexen.^[294,318,321,323–325,338] Die nahezu gleich langen Phosphor-Stickstoff-Bindungsabstände (P1-N1 1.595(3) Å, P1-N2 1.592(3) Å) belegen eine Delokalisierung der Ladung über das NPN-System. Die Li-O-Abstände (Li1-O1 1.950(8) Å, Li1-O2 1.930(7) Å) liegen in literaturbekannten Bereichen.^[318,321]

3.2.2 Darstellung von $[M\{RN-PPh_2-N^tBu\}(thf)_n]$, $R = tBu, Dipp$; $M = Na, K, Cs$; $n = 0, 1$

Über eine simple Syntheseroute, durch Deprotonieren der Aminoiminophosphorane mit gängigen Hexamethyldisilazan-Alkalibasen, konnten Komplexe von Natrium, Kalium und Cäsium (**53-58**) dargestellt werden (Schema 84). Die Reaktionszeit zum Erhalt von **53**, **54**, **56** und **57** betrug dabei lediglich zwei Stunden bei Raumtemperatur, während die Umsetzung zu **57** nach 16 Stunden beendet war. Im Fall von **58** musste zur Vollständigkeit des Umsatzes die Reaktionslösung für drei Stunden auf 60 °C erhitzt werden, um das gewünschte Produkt zu erhalten.



Schema 84: Reaktion der Aminoiminophosphorane **50** und **51** zu Alkalimetall-Verbindungen.

Während die beiden Cäsium-Verbindungen **55** und **58** ohne koordinierendes Lösungsmittel erhalten werden, was durch die Reaktionsführung in Toluol begründet ist, bildeten die Natrium- und Kalium-Verbindung Addukte mit THF. Es ist bekannt, dass THF als stabilisierende LEWIS-Base für die koordinative Absättigung der Alkalimetalle fungiert.^[323] Zur Absättigung aller freier Koordinationsstellen der Cäsium-Verbindungen ist eine Dimerbildung anzunehmen, wie von STALKE *et al.* für $[Cs\{Me_3SiN-PPh_2-NSiMe_3\}]_2$ beschrieben wurde.^[321] Die Kalium-Verbindung **57** wurde gemäß der NMR-Spektren ohne koordinierendes THF erhalten, was ebenfalls auf eine Dimer- oder Oligomerbildung hinweist.

NMR-Spektroskopische Untersuchung der Alkalimetall-Komplexe 53-58

Alle Komplexe sind sehr luft- und sauerstoffempfindlich und eine hohe Instabilität in Lösung ist daran zu erkennen, dass anhand der NMR-Spektren eine Abspaltung des Liganden in seiner protonierten Form beobachtet wurde. Für die NMR-spektroskopischen Analysen wurden in Benzol d_6 durchgeführt, mit Ausnahme von **57** und **58**, welche zur besseren Löslichkeit in THF- d_8 aufgenommen wurden. Die detektierten chemischen Verschiebungen des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum sind in Tabelle 11 aufgelistet. Im Vergleich zu den entsprechenden Aminoiminophosphoranen **50** und **51** sind die Signale tieffeldverschoben, da durch Ausbildung der Metall-Stickstoff-Bindungen die Elektronendichte im Ligandenrückgrat verringert wird. Die Tieffeldverschiebung ist mit zunehmender Härte des Kations stärker ausgeprägt.

Tabelle 11: Signale der Alkalimetall-Komplexe in den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren (101.3 MHz, 300 K, **53-56**: Benzol- d_6 , **57**: Benzol- d_6 /THF- d_8 (5/1), **58**: THF- d_8).

	H{NPN ^{<i>t</i>Bu} }	H{NPN ^{Dipp} }	Natrium		Kalium		Cäsium	
Verbindung	50	51	53	56	54	57	55	58
δ_{P} / ppm	-21.1	-16.0	5.2	8.2	-0.8	-7.9	-3.4	-14.1

Bei den Alkalimetall-Komplexen des symmetrischen {NPN^{*t*Bu}}-Liganden werden im aliphatischen Bereich die Protonen der *tert*-Butylgruppen als Singulett bei chemischen Verschiebungen von δ_{H} (**54**) = 1.16 ppm und δ_{H} (**55**) = 1.18 ppm detektiert. Im Gegensatz dazu wird beim Natrium-Komplex **53** ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz beobachtet ($\delta_{\text{H}} = 1.15$ ppm). Zusätzlich werden bei **53** und **54** im aliphatischen Bereich die Signale eines koordinierenden THF-Moleküls detektiert. Im aromatischen Bereich sind jeweils zwei Multipletts zu sehen, die den Phenylprotonen zugeordnet werden können, wobei die chemische Verschiebung der Protonen in *ortho*-Position typischerweise am weitesten tieffeldverschoben ist. Die Signale der *meta*- und *para*-Protonen überlagern sich zu einem Multiplett, während bei Verbindung **55** die *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenylprotonen je in ein Multiplett aufspalten.¹⁸ Die detektierten chemischen Verschiebungen liegen in einem ähnlichen Bereich wie für das Aminoiminophosphoran H{NPN^{*t*Bu}} **51**. Das Signal der Methylgruppen der *iso*-Propylreste wird im Fall des Natrium-Komplexes **56** gegenüber H{NPN^{Dipp}} am weitesten im Hochfeld und als breites Singulett mit einem Integral von zwölf detektiert (δ_{H} (**52**) = 1.25 ppm vs. δ_{H} (**56**) = 0.57 ppm). Bei der Kalium- **57** und Cäsium-Verbindung **58** wird das CH(CH₃)₂-Signal wie erwartet als Dublett bei chemischen Verschiebungen von δ_{H} (**57**) = 0.92 ppm und δ_{H} (**58**) = 0.77 ppm beobachtet. Die Kopplungskonstanten betragen jeweils $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz und unterscheiden sich nicht von der des Aminoiminophosphorans H{NPN^{Dipp}} **51**. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe von **56**, **57** und **58** erfahren eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Aminoiminophosphoran H{NPN^{Dipp}} **51** (z. B.: δ_{H} (**51**) = 1.08 ppm vs. δ_{H} (**56**) = 1.50 ppm).

Die Resonanzen der phosphorgebundenen Phenylgruppen (*ortho*-, *meta*-, und *para*-Ph) werden erwartungsgemäß in Form zweier Multipletts detektiert. In Benzol- d_6 wird ein zusätzliches Singulett durch die Überlagerung der die *para*- und *meta*-Protonen des substituierten Phenylrings beobachtet, während in THF- d_8 im Fall von **57** zwei Multipletts detektiert werden. Bei **58** kann sogar eine Aufspaltung in Form eines Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 6.65$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz sowie ein Triplet bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 6.32$ ppm und einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz beobachtet werden. Das dazugehörige Proton der *iso*-Propylgruppe wird bei den Komplexen **56**, **57** und **58** erwartungsgemäß als Septett detektiert. In allen ^{13}C -NMR-Spektren wird analog zu den

¹⁸ $\delta_{\text{H}}(\text{XNa}) = 7.23\text{--}7.28$ (m, 2H, *p*-Ph), 7.31–7.37 (m, 4H, *m*-Ph), 8.04–8.09 (m, 4H, *o*-Ph) ppm in C₆D₆ (300.1 MHz, 300 K).

Aminoiminophosphoranen **50** und **51** eine $^5J_{\text{CP}}$ -Kopplung des *para*-Kohlenstoffatoms der *p*-C₆H₃-Einheit beobachtet.¹⁹ Alle weiteren Signale, außer die der *iso*-Propyl-Kohlenstoffatome, werden als Dubletts detektiert.

Ausgewählte chemische Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **53-58** im Vergleich zu den Aminoiminophosphoranen **50** und **51** sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Ausgewählte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **53-58**. Wenn nicht anders angegeben sind die ^{13}C -NMR-Spektren in Benzol-*d*₆ bei 75.5 MHz und 300 K aufgenommen.

	C(CH₃)₃		C(CH₃)₃		<i>ipso-Ph</i>	
	δ_{C} /ppm	$^3J_{\text{CP}}$ / Hz	δ_{C} /ppm	$^2J_{\text{CP}}$ /Hz	δ_{C} /ppm	$^1J_{\text{CP}}$ / Hz
H{NPN^{<i>t</i>Bu}} 50	32.5, 35.8	-	51.9	3.0	139.4	125.3
Na-53	36.1	9.9	50.9	0.7	143.3	78.0
K-54	36.4	10.2	50.9	1.1	145.4	71.2
Cs-55	36.1	10.4	51.6	1.5	146.6	72.7
H{NPN^{Dipp}} 51	32.1	3.8	52.4	3.0	136.9	131.5
H{NPN^{Dipp}} 51 (THF-<i>d</i>₈)	32.3	3.8	52.8	2.7	138.2	130.9
Na-56	36.6	9.8	50.7	1.1	137.7	119.4
K-57 (C₆D₆/ THF-<i>d</i>₈)	36.6	9.8	50.3	-	-	-
Cs-59 (THF-<i>d</i>₈)	36.3	10.2	51.1	2.2	146.6	101.7

Durch die Komplexierung von H{NPN^{*t*Bu}} **50** fällt in allen Fällen die Resonanz der Methyl-Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppe zusammen und spaltet in ein Dublett auf ($^3J_{\text{CP}}$ -Kopplung). Des Weiteren wird auch eine Aufspaltung der Resonanz des quartären Kohlenstoffatoms detektiert, welche durch eine $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung zustande kommt. Die Kopplungskonstante ($^1J_{\text{CP}}$) des *ipso*-Kohlenstoffatoms der Phenylgruppen ist um annähernd 50 Hz verringert. Dies deutet auf eine Verlängerung und somit auf eine damit einhergehende Schwächung der Bindung hin. Bei den Komplexen auf Basis des Aminoiminophosphorans H{NPN^{Dipp}} **50** verkleinert sich diese Kopplungskonstante um lediglich 20-30 Hz. Weiterhin vergrößert sich die Kopplungskonstante der $^3J_{\text{CP}}$ -Kopplung von C(CH₃)₃ bei **56-58** um ca. 5 Hz, beziehungsweise ist bei **53-55** generell erst eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung durch die Symmetrieerhöhung infolge der Komplexierung zu beobachten.

¹⁹ δ_{C} (**56**) = 121.4 ppm, $^5J_{\text{CP}}$ = 4.3 Hz in C₆D₆; δ_{C} (**57**) = 117.1 ppm, $^5J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz in C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1); δ_{C} (**58**) = 115.6 ppm, $^5J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz in THF-*d*₈. Alle Spektren wurden bei 300 MHz und 300 K gemessen.

Molekülstrukturen von **53** und **54**

Geeignete Einkristalle für **53** und **54** wurden jeweils aus einer gesättigten THF-Lösung bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Aufgrund der bereits erwähnten Instabilität der Komplexe stellte sich zunächst die Messung der Einkristalle als schwierig heraus, da sich diese bei der Präparation der Messung zersetzten. Durch den Einsatz von perfluoriertem Öl konnten die Einkristalle letztendlich doch untersucht werden und die Molekülstrukturen im Festkörper von **53** und **54** sind in Abbildung 54 dargestellt.

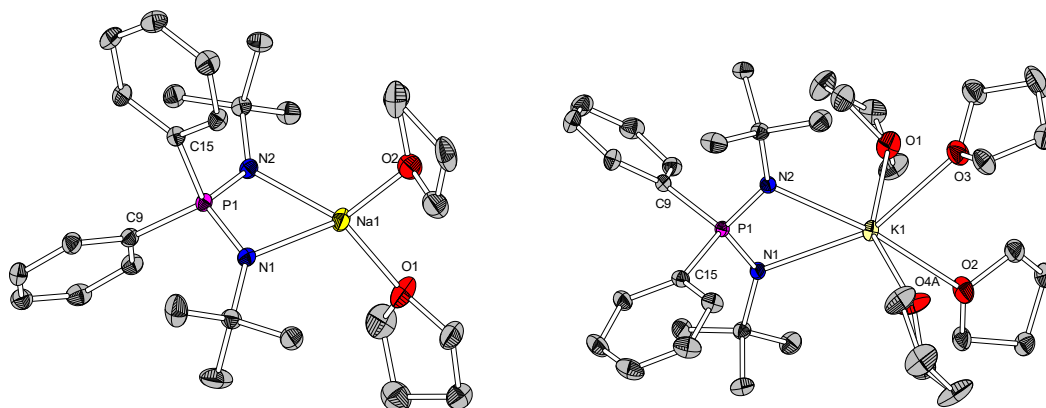


Abbildung 54: Molekülstrukturen von **53** (links) und **54** (rechts) mit unterschiedlicher Anzahl koordinierender THF-Moleküle. Fehlordenungen zweier THF-Moleküle von **54** und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° für **53**: Na1-N1 2.3200(13), Na1-N2 2.3474(13), Na1-O1 2.2641(13), Na1-O2 2.3264(14), Na1...P1 2.8967(7), P1-N1 1.5813(12), P1-N2 1.5924(12), N1-P1-N2 106.03(6), C15-P1-C9 103.83(6), N1-Na1-N2 65.80(4), O1-Na1-O2 105.57(5), O1-Na1-P1 133.00(4), O2-Na1-P1 120.54(4); für **54**: K1-N1 2.7835(8), K1-N2 2.7216(8), K1-O1 2.7717(9), K1-O2 2.7686(8), K1-O3 2.7557(9), K1-O4A 2.743(9), K1...P1 3.3656(3), P1-N1 1.5839(8), P1-N2 1.5791(9), N1-P1-N2 107.82(4), C15-P1-C9 103.00(4), N1-K1-N2 55.31(2).

Beide Komplexe liegen in monomer Form vor, wobei **53** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten und **54** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Aufgrund des Chelat-Liganden und zweier koordinierender THF-Moleküle weist das Natriumatom eine Koordinationszahl von vier auf, während das Kaliumatom aufgrund von zwei weiteren koordinierenden THF-Molekülen, eine Koordinationszahl von sechs besitzt. Hier ist zu erwähnen, dass in den entsprechenden NMR-Spektren beider Komplexe laut Integral-Verhältnis je nur ein koordinierendes THF-Molekül beobachtet wird. Die Koordinationsgeometrie des Natriumatoms kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Der chelatisierende Charakter des Liganden, resultiert jeweils in einem viergliedrigen, drachenförmigen NaPn_2 - und KPn_2 -Ring. Die zwei P-N- und Na-N- beziehungsweise K-N-Bindungen sind nahezu gleichlang, woraus sich ergibt, dass das Metall genau auf der Winkelhalbierenden des N-P-N-Winkels lokalisiert ist. Die K1-N1-Bindung ist mit 2.7835(8) Å länger als die Na1-N1-Bindung mit 2.3200(13) Å, was mit dem wesentlich größeren Ionenradius begründet werden kann (Na^+ 98 pm,

K⁺ 133 pm).^[347] Das Natriumatom ragt um 0.4498(6) Å aus der PN₂-Ebene, während das Kaliumatom nur 0.2596(3) Å herausragt, was in der gespannten Ebene aufgrund der kürzeren Bindungsabstände begründet liegt. Die N1-P1-N2-Bindungswinkel sind ähnlich groß (106.03(6)°(**53**), 107.82(4)°(**54**)) und liegen in der Größenordnung der in der Literatur beschriebenen Alkalimetall-Diiminophosphinato-Komplexe.^[321]

STASCH *et al.* untersuchten die strukturelle Vielfalt von Alkalimetall-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Diiminophosphinat-Liganden des Typs [M{RN-PPh₂-NR}(L)_x] (M = Li, Na, K; R = Dipp, Mes; L = thf),^[327] wobei die Struktur von **53** analog zu der von STASCH *et al.* charakterisierten Verbindung [Na{DippN-PPh₂-NDipp}(thf)₂] aufgebaut ist (Abbildung 55, links). Es werden weder bei **53**²⁰ noch der Verbindung von STASCH *et al.* Interaktionen der *N*-Substituenten mit dem Natriumatom beobachtet. Anders verhält es sich bei dimeren Strukturen, bei [Na{MesN-PPh₂-NMes}(thf)]₂ wurde ein kurzer Kontakt des Natriumatoms zu einer *ortho*-Methylgruppe einer Mesitylgruppe beobachtet. Bei Strukturen ohne koordinierende THF-Moleküle, wie zum Beispiel [Na{DippN-PPh₂-NDipp}]₂ wurden Na⋯η⁶-Dipp-Aren Interaktionen beobachtet (Abbildung 55, rechts).

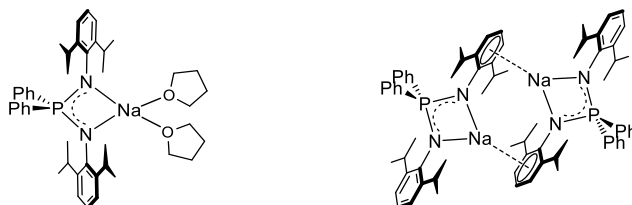


Abbildung 55: Literaturbekannte Natrium-Komplexe auf Basis des sterisch anspruchsvollen Aminoiminophosphorans {DippN-PPh₂-NDipp}H.^[327] Links: [Na{DippN-PPh₂-NDipp}(thf)₂] als Monomer. Rechts: [Na{DippN-PPh₂-NDipp}]₂ mit Na⋯η⁶-Dipp-Aren Interaktionen und resultierender Dimer-Struktur.

Des Weiteren beobachteten STASCH *et al.* aufgrund der Aren-Substituenten oligomere Strukturen für die untersuchten Kalium-Verbindungen. Diese bilden eindimensionale, oligomere Kettenstrukturen aus, wobei bei dem sterisch anspruchsvollen [K{DippN-PPh₂-NDipp}]_n, keine intermolekularen K⋯N-Kontakte vorhanden sind, sondern die Kettenbildung durch K⋯Aren-Kontakte zustande kommt (Abbildung 56). Im Fall von [K{MesN-PPh₂-NMes}]₂ werden die Ketten hauptsächlich durch 1κN, 2κN'-Interaktion und zusätzlich durch kurze K⋯Aren Kontakte (ca. 3.0-3.6 Å) gebildet.^[315,327]

²⁰ Der kürzeste gefundene Abstand des Natriumatoms zu einer Methyleinheit einer *tert*-Butylgruppe liegt bei 3.5572(18) Å (Na1⋯C4).

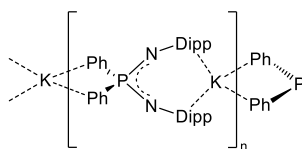


Abbildung 56: Veranschaulichung der eindimensionalen Kettenbildung durch $K \cdots \text{Aren}$ -Kontakte der Verbindung $[K\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NDipp}\}_2]_n$.^[315]

Im Vergleich zum Natrium-Komplex **53** sind die K-O-Bindungslängen aufgrund des größeren Ionenradius des Kaliumatoms, (vgl. K1-O1 2.7717(9) Å und Na1-O1 2.2641(13) Å), leicht verlängert und vergleichbar mit entsprechenden Bindungen in literaturbekannten Alkali-Diiminophosphinato-Komplexen.^[321,327]

Wie bereits erwähnt weisen beide Phosphor-Stickstoff-Bindungsabstände von **53** mit 1.5813(12) Å und 1.5924(12) Å die gleiche Länge auf, was ebenfalls auf die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen von **54** zutrifft (1.5839(8) Å und 1.5791(9) Å). Dies ist auf eine Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment zurückzuführen, wobei die Bindungslängen zwischen einer Phosphor-Stickstoff-Doppel- und Einfachbindung liegen.^[348,349]

3.3 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle

Im letzten Jahrzehnt wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Untersuchung der Struktur- und Reaktionschemie der Erdalkalielemente (Mg, Ca, Sr, Ba) erzielt. Ausgehend von den Metallen in ihrer sehr stabilen Oxidationsstufe +2 resultierte eine vielfältige und weit verbreitete katalytische Anwendungstendenz, die vor Allem von finanziellen Kriterien und dem Bestreben nach geringerer Toxizität angetrieben wurde, wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die noch unbekannten Erdalkalimetall-Komplexe der Aminoiminophosphorane **50** und **51** synthetisiert, um deren Struktur- und Reaktionschemie zu untersuchen.

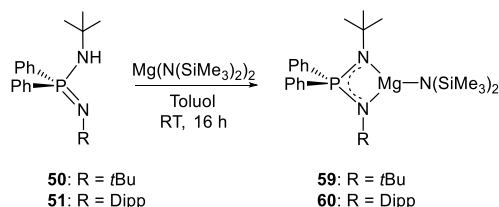
3.3.1 Heteroleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe

$\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ wurde zur Deprotonierung von $\text{H}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}$ eingesetzt, um homoleptische Komplexe des Typs $[\text{MgL}_2]$ zu generieren.^[322] Heteroleptische Amido-Komplexe der Erdalkalimetalle auf Basis von Diiminophosphinaten wurden noch nicht synthetisiert. Amido-Komplexe sind vor allem von Interesse, da durch Folgereaktionen mit Hydrierungsmitteln wie PhSiH_3 Hydrido-Komplexe des Typs $[\text{Mg}(\text{L})\text{H}]_n$ erhalten werden könnten.^[350]

Die bisher in der Literatur bekannten heteroleptischen Mg^{2+} -Phosphinato-Komplexe sind die von STASCH publizierte Komplexe $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}\text{X}(\text{OEt}_2)]$ und $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$),^[328] neben dem von DOSTÁL *et al.* beschriebenen $[\text{Mg}\{\text{PhN-PPH}_2\text{-NPh}\}\text{Br}(\text{thf})_2]$.^[351] Verwandte Magnesium-Amidinato- und β -Diketiminato-Komplexe wurden vielfach diskutiert,^[329,352–356] beispielhaft seien Komplexe des Typs $[\text{Mg}\{\text{RN}'\text{-RC-NR}'\}\text{XL}]$ ($\text{R} = \text{CCPh}, \text{PPh}_2, \text{PCy}_2$; $\text{R}' = i\text{Pr}, \text{Cy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{thf}, \text{OEt}_2$) genannt.^[354] Über Magnesium-Komplexe, die terminale Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden aufweisen, wird ebenfalls in der Literatur berichtet.^[354,357–361]

3.3.1.1 Heteroleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Amido-Komplexe

Zur Darstellung heteroleptischer Magnesium-Komplexe wurden die Aminoiminophosphorane $\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}\text{H}$ **50** und $\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}\text{H}$ **51** mit einer äquimolaren Menge an $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ umgesetzt (Schema 85). Hierfür wurden jeweils beide Reagenzien in Toluol vorgelegt und nach 16 Stunden bei Raumtemperatur waren die Reaktionen beendet. Die Magnesium-Komplexe **59** und **60** wurden als farblose Feststoffe in guten Ausbeuten von ca. 80% erhalten. Die Komplexe wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert und **60** zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse.



Schema 85: Reaktionsführung zur Darstellung von **59** und **60**.

Die NMR-Spektren wurden in Benzol- d_6 gemessen und die Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren werden bei chemischen Verschiebungen von δ_{P} (**59**) = 18.9 ppm und δ_{P} (**60**) = 24.0 ppm detektiert und sind somit tieffeldverschoben gegenüber den Signalen der freien Liganden (δ_{P} ($\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50**) = -21.1 ppm, δ_{P} ($\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51**) = -16.0 ppm). Dies liegt an der geringeren Elektronendichte am Phosphoratom, da diese durch Ausbildung der Metallbindungen aus dem Ligandenrückgrat gezogen wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum erfahren die Signale der SiMe_3 -Gruppen die weiteste Tieffeldverschiebung und werden für beide Komplexe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.45$ ppm detektiert. Die zugehörigen Kohlenstoffsignale werden in den ^{13}C -NMR-Spektren ebenfalls am weitesten tieffeldverschoben (δ_{C} (**59**) = 5.3 ppm, δ_{C} (**60**) = 5.6 ppm) beobachtet. Des Weiteren zeigen die

tert-Butylgruppen von **59** im ^1H -NMR-Spektrum im Gegensatz zu **50** ($\delta_{\text{H}} = 1.19$ und 1.53 ppm) ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.02$ ppm, was sich durch eine höhere Symmetrie infolge der Komplexbildung erklären lässt. Im Gegensatz dazu wird das Signal der *tert*-Butylgruppe von **60** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.24$ ppm detektiert und spaltet mit einer sehr kleinen Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz in ein Dublett auf, womit es sich um einen charakteristischen Wert für eine *longe range* Wasserstoff-Phosphor-Kopplung handelt.^[362] Das Signal der *iso*-Propylgruppe von **60** wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.08$ ppm beobachtet und erfährt im Vergleich zu **51** ($\delta_{\text{H}} = 1.25$ ppm) eine Hochfeldverschiebung, was sich auf die höhere Abschirmung des Kerns durch die Komplexbildung zurückführen lässt.

Molekülstruktur von **60**

Von **60** konnten aus einer gesättigten Lösung in *n*Hexan bei -24 °C geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Dabei handelt es sich um den ersten heteroleptischen Magnesium-Diiminophosphinato-Komplex mit einem terminalen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden. **60** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und die Struktur ist in Abbildung 57 gezeigt.

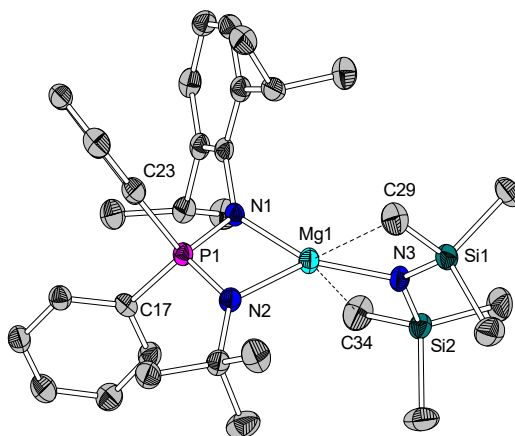


Abbildung 57: Molekülstruktur von **60**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Mg1-N1 2.0339(17), Mg1-N2 2.0327(17), Mg1-N3 1.9408(16), Mg1···C29 3.178(2), Mg1···C34 3.199(2), P1-N1 1.6295(15), P1-N2 1.6055(16), N1-P1-N2 99.90(8), C23-P1-C17 104.12(9), N1-Mg1-N2 75.03(7), N1-Mg1-N3 143.34(7), N2-Mg1-N3 139.75(8), Mg1-N3-Si1-C29 0.02(1), Mg1-N3-Si1-C34 25.62(1).

Der Magnesium-Komplex **60** weist im Festkörper eine mononukleare Struktur auf, wie bereits bei den Alkalimetall-Komplexen **53** und **54** beobachtet werden konnte. Wiederum erfolgte die Koordination des Diiminophosphinat-Liganden chelatisierend. Die Struktur zeigt eine verzerrte trigonal-planare Koordination des Magnesiumatoms.

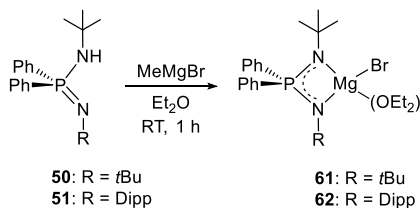
Die Mg-N-Bindungslängen sind mit 2.03 Å signifikant kürzer als die der Natrium-Verbindung **53** ($\text{O} = 2.3 \text{ Å}$) und der Kalium-Verbindung **54** ($\text{O} = 2.7 \text{ Å}$), aber ähnlich zur Lithium-Verbindung **52** ($\text{Li1-N1 } \text{O} = 2.0 \text{ Å}$), was durch den Ionenradius des Mg^{2+} -Kations erklärt werden kann.^[347] Verglichen mit $[\text{Mg}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}_2]$ und dem Präkursor $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ liegen die Mg-N-Bindungslängen²¹ in derselben Größenordnung.^[322]

Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen (P1-N1 1.6295(15) Å, P1-N2 1.6055(16) Å) weichen erneut kaum voneinander ab, was wiederum die Delokalisierung der Elektronen über das NPN-Fragment belegt. Das Magnesiumatom ragt lediglich um 0.0484(7) Å aus der von N-P-N aufgespannten Ebene heraus. Die Trimethylsilylgruppen sind derart angeordnet, dass jeweils eine Methylgruppe einer SiMe_3 -Einheit einen kurzen Kontakt zum Magnesiumatom ausbildet ($\text{Mg1}\cdots\text{C29 } 3.177(2) \text{ Å}$; $\text{Mg1}\cdots\text{C34 } 3.199(2) \text{ Å}$).^[363] Dies führt zu einer Planarisierung der Atome Mg1, N3, Si1 und C29 mit einem Torsionswinkel von $0.02(1)^\circ$, während der Torsionswinkel Mg1-N3-Si1-C34 mit $25.62(1)^\circ$ größer ist.

3.3.1.2 Heteroleptische halogensubstituierte Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe

Um weitere heteroleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe zu generieren wurde auf GRIGNARD-Reagenzien zurückgegriffen, wovon eine Vielzahl zur Verfügung steht. So wurden diese bereits vor über 100 Jahren dargestellt und seither häufig in der organischen und metallorganischen Synthesechemie eingesetzt.^[364,365] Die Vorteile liegen in der hohen Reaktivität, guten Stabilität und der leichten Zugänglichkeit begründet.^[57] Magnesiumorganyle sind im Allgemeinen weniger reaktiv als Lithiumorganyle, jedoch oft selektiver.^[195]

Angelehnt an eine von STASCH *et al.* beschriebene Route wurden die Aminoiminophosphorane **50** und **51** in Diethylether aufgenommen und mit einer etherischen Lösung von MeMgBr (3.3 M) versetzt (Schema 86).^[316] Das generierte Methan entweicht aus der Reaktionslösung und bildet somit die Triebkraft der Reaktion. Nach Reduktion um die Hälfte des Gesamtvolumens im Feinvakuum, konnten die Magnesium-Komplexe **61** und **62** bei -24°C auskristallisiert werden. Die farblosen Feststoffe wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse charakterisiert.



Schema 86: Bildung von **61** und **62**.

²¹ $[\text{Mg}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}_2]$, Mg-N: 2.08 Å. $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, Mg-N: 1.98/2.15 Å.

Die Phosphorsignale sind im Vergleich zu den entsprechenden Aminoiminophosphoranen, mit δ_P (**51**) = 16.9 ppm und δ_P (**50**) = 23.1 ppm, erwartungsgemäß tieffeldverschoben. Im ^1H -NMR-Spektrum erfahren die Protonenresonanzen der *tert*-Butylgruppen beider Komplexe eine geringe Hochfeldverschiebung mit chemischen Verschiebungen von δ_H (**61**) = 0.99 ppm und δ_H (**62**) = 1.32 ppm. In analoger Weise verschiebt sich das Signal der Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen mit einer chemischen Verschiebung von δ_H (**62**) = 0.85 ppm. Auch ist hier infolge der Komplexierung kein Aufspaltungsmuster in Form eines Dubletts mehr zu beobachten, sondern lediglich ein breites Singulett. Die Protonen des koordinierenden Diethylethers werden als Triplett und Quartett detektiert. In den ^{13}C -NMR-Spektren lässt sich der analoge Trend in Bezug auf die Alkalimetall-Komplexe beobachten. So verkleinert sich die Kopplungskonstante des *ipso*-Kohlenstoffatoms der Phenylgruppen von $^1J_{\text{CP}}$ (**61**) = 125.3 Hz zu $^1J_{\text{CP}}$ (**50**) = 87.3 Hz und $^1J_{\text{CP}}$ (**62**) = 131.5 Hz zu $^1J_{\text{CP}}$ (**51**) = 67.3 Hz.

Molekülstrukturen von Nebenprodukten

Bei der Umsetzung des Aminoiminophosphorans **50** mit EtMgBr in THF bei 0 °C wurde mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle das Vorliegen zweier Spezies bei chemischen Verschiebungen von δ_P = 16.9 und 27.2 ppm in einem Verhältnis von 30:70 beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von δ_P = 16.5 und 26.7 ppm detektiert sowie die Resonanz des freien Liganden $\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50**. Das ^1H -NMR-Spektrum war aufgrund von Überlagerungen der Signale der erhaltenen Spezies nicht interpretierbar.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse bildeten sich aus einer Lösung in Benzol- d_6 nach drei Tagen bei Raumtemperatur. Die Molekülstruktur im Festkörper belegt die Bildung eines Diaminophosphoniumsalzes der Form $[\{t\text{BuNH-PPH}_2\text{-HN}t\text{Bu}\} \text{Br}]$, welche in Abbildung 58 (links) gezeigt ist. Es handelt es sich um die Verbindung, welche bei der Synthese nach CRISTAU *et al.* für Reaktionen zu Diiminophosphinato-Komplexen dient. Im Einklang mit den Literaturdaten, ist das vorher detektierte Signal bei einer chemischen Verschiebung von δ_P = 26.7 ppm dem Phosphoniumsalz zugehörig (δ_P = 25.9 ppm in CHCl_3).^[366]

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse die bei der unter 3.3.1.1 beschriebenen Reaktion des Aminoiminophosphorans **51** erhalten wurden, zeigten in der Molekülstruktur im Festkörper ebenfalls die Bildung eines Diaminophosphoniumsalzes, welches in Abbildung 58 (rechts) dargestellt ist.

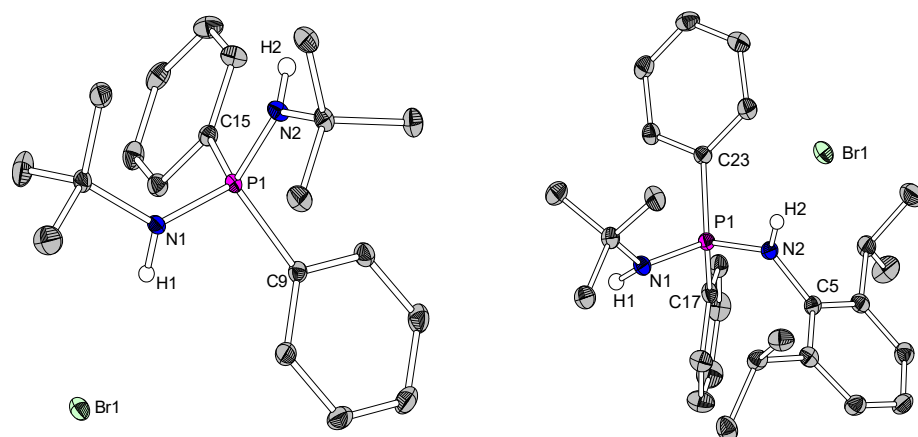


Abbildung 58: Molekülstrukturen von [*t*BuNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] (links) und [{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] (rechts). Lösungsmittelmoleküle und kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° für [*t*BuNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br]: N1-P1 1.6274(9), N2-P1 1.6189(9), N1-P1-N2 114.10(5), N1-P1-C9 105.16(5), N1-P1-C15 111.83(5), N2-P1-C9 112.14(5), N2-P1-C15 106.86(5), C9-P1-C15 106.57(5); für [{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br]: N1-P1 1.6385(14), N2-P1 1.6277(14), N1-P1-N2 116.24(7), N1-P1-C17 102.49(8), N1-P1-C23 111.02(8), N2-P1-C17 109.77(8), N2-P1-C23 106.11(8), C17-P1-C23 111.28(8).

Beide Verbindungen [*R*NH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] (*R* = *t*Bu, Dipp) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit je vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei sich bei [{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] zusätzlich vier Moleküle THF im Kristallverbund befinden. Das Substitutionsmuster des Phosphoratoms kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Der N-P-N-Winkel von [{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] ist mit 114.10(5)° etwas stumpfer als von [*t*BuNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br] mit 116.24(7)°, was mit dem höheren sterischen Anspruch des Dipp-Substituenten erklärt werden kann. USTYNYUK *et al.* beobachteten einen N-P-N-Winkel von 119.6(1)° für ein Phosphoniumsalz der Formel [(*o*-TolNH)₂-PPh₂]Br.^[367]

Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen liegen im literaturbekannten Bereich von Phosphor-Stickstoff-Einfachbindungen.^[294] Es sei angemerkt, dass bei beiden Phosphoniumsalzen eine Stickstoff-Phosphor-Bindung (N1-P1) im Vergleich zur zweiten Bindung (N2-P1) verlängert ist. Diese Differenzen können durch intermolekulare Wasserstoff-Bindungen begründet sein. Tatsächlich sind die Phosphonium-Kationen im Festkörper über relativ kurze NH...Br-Bindungen mit ähnlichen N...Br-Abständen (zum Beispiel für [{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br]: N1...Br1 3.3877(13), N2...Br1 3.2840(13) zu einer eindimensionalen Kette entlang der kristallographischen C-Achse verknüpft (Abbildung 59).

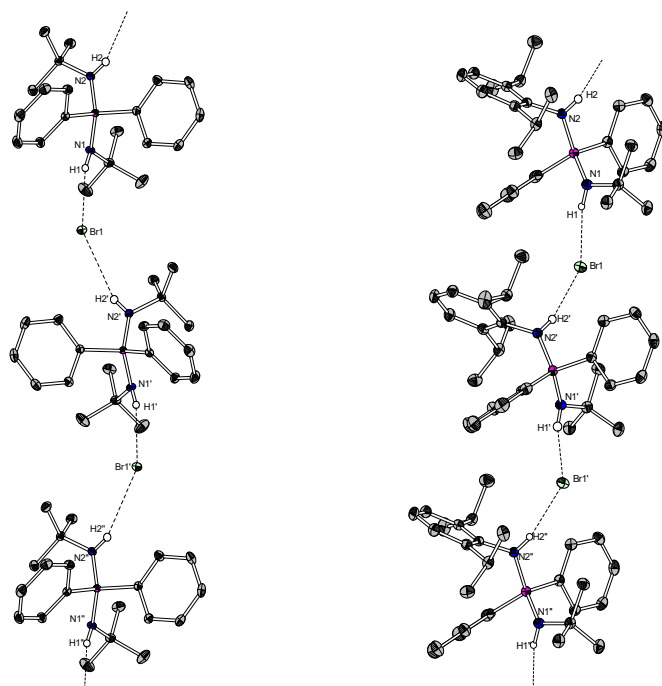
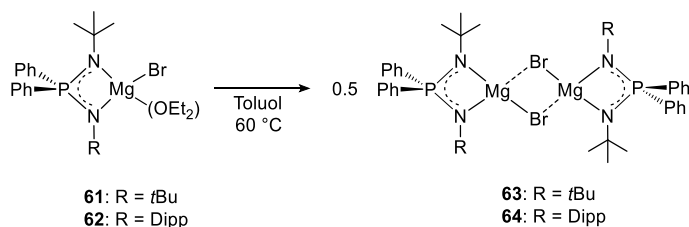


Abbildung 59: Veranschaulichung der NH...Br-verbundenen Ketten in den Molekülstrukturen der Phosphoniumsalze $[\{t\text{BuNH-PPh}_2\text{-HN}t\text{Bu}\}\text{Br}]$ (links) und $[\{\text{DippNH-PPh}_2\text{-HN}t\text{Bu}\}\text{Br}]$ (rechts). Lösungsmittelmoleküle und nicht-verbrückende Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Bindungslängen / Å und -winkel / ° für $[\{t\text{BuNH-PPh}_2\text{-HN}t\text{Bu}\}\text{Br}]$: N1...Br1 3.4568(10), H1...Br1 2.6382(2), N2'...Br1 3.5983(11); H2'...Br1 2.8459(18); N1...H1...Br1 165.638(14), N2'...H2'...Br1 157.529(15); für $[\{\text{DippNH-PPh}_2\text{-HN}t\text{Bu}\}\text{Br}]$: N1...Br1 3.3877(13), H1...Br1 2.550(19), N2'...Br1 3.284(13); H2'...Br1 2.4503(19); N1...H1...Br1 162.28(2), N2'...H2'...Br1 165.03(2).

3.3.1.3 Heteroleptische halogenverbrückte Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe

Im Folgenden wurde untersucht, ob die Diiminophosphinat-Liganden heteroleptische, halogenverbrückte Komplexe bilden können. Dies konnte durch Lösen in Toluol und konsequentes Erhitzen bei 60 °C der unter 3.3.1.2 beschriebenen Magnesium-Komplexe **61** und **62** erreicht werden (Schema 87).

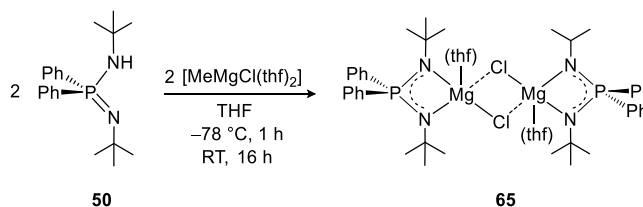


Schema 87: Darstellung der bromidoverbrückten Magnesium-Komplexe **63** und **64**.

Durch anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden die Magnesium-Komplexe **63** und **64** als farblose Feststoffe erhalten und mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. **64** konnte zudem röntgenkristallographisch analysiert werden.

Die ^{31}P -NMR-Spektren in Benzol- d_6 zeigen Signale, die typischerweise tieffeldverschoben sind im Vergleich zu den entsprechenden Aminoiminophosphoranen $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51**. Gegenüber der eingesetzten Magnesium-Komplexe **61** und **62** wird lediglich eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung beobachtet. Ähnlich verhält es sich bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die wegen der hohen Symmetrie der Komplexe einen einfachen Signalsatz zeigen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **63** zeigt drei Signale, für die *tert*-Butylgruppen ein Singulett und für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der Phenylgruppen das charakteristische Signalmuster, welches auch im ^1H -NMR-Spektrum von **64** detektiert wird. Zusätzlich zeigt das Spektrum die Signale für die *iso*-Propylgruppen, die *tert*-Butylgruppe sowie die Protonen der substituierten Phenylringe. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen.

Im Folgenden wurden analoge chloridoverbrückte heteroleptische Komplexe synthetisiert. Dazu wurden die Aminoiminophosphorane **50** und **52** mit einer äquimolaren Menge an $[\text{MeMgCl}(\text{thf})_2]$ in THF bei tiefen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **65** sind in Schema 88 gezeigt.



Schema 88: Darstellung von **65**.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und beendeter Gasentwicklung, konnte durch Entfernen des Lösungsmittels der Magnesium-Komplex **65** als ölige Verbindung erhalten werden. Bei der Reaktion mit $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** wurde anhand ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung nur eine unselektive Umsetzung beobachtet.

Der heteroleptische, halogenverbrückte Magnesium-Komplex **65** konnte mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie, Elementaranalytik und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die NMR-Spektren wurden in Benzol- d_6 gemessen und das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein tieffeldverschobenes Signal im Vergleich zum eingesetzten Aminoiminophosphoran $\text{H}\{\text{NPN}^t\text{Bu}\}$ **50**. Die chemische Verschiebung bei $\delta_{\text{P}} = 17.4$ ppm ist nahezu identisch mit dem Signal des bromidoverbrückten Magnesium-Komplexes **63** ($\delta_{\text{P}} = 17.9$ ppm).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **65** zeigt neben den drei Signalen für die *tert*-Butylgruppen und für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen der Phenylgruppen, zusätzliche Signale für ein koordinierendes THF-Molekül. Diese werden auch in den ^{13}C -NMR-Spektren detektiert. Die weiteren Signale werden bei den erwarteten chemischen Verschiebungen beobachtet und weisen weiter keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum Aminoiminophosphoran sowie zum bromidoverbrückten Magnesium-Komplex **63** auf.

Molekülstrukturen von **63** und **65**

63 kristallisierte aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei 4 °C, während **65** aus einer gesättigten THF-Lösung bei –24 °C erhalten wurde. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 60 gezeigt.

65 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, während **63** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle und einem fehlgeordneten Molekül Toluol im Kristallverbund kristallisiert.

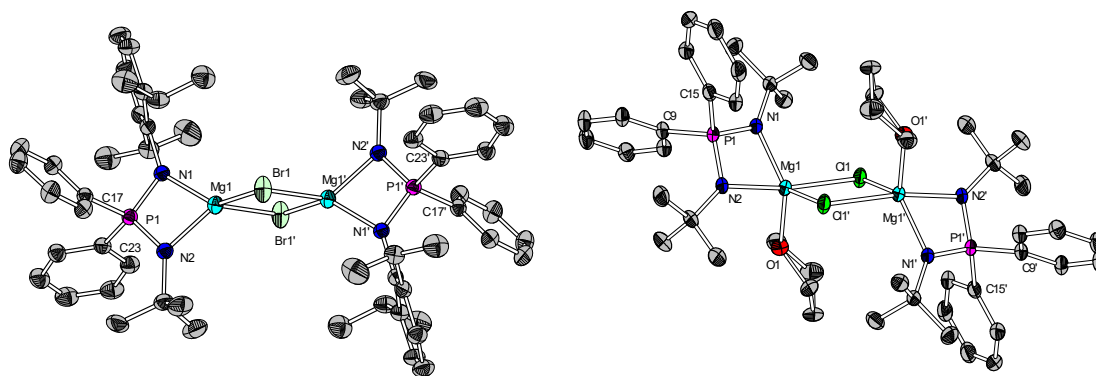


Abbildung 60: Molekülstrukturen von **63** (links) und **65** (rechts). Beide THF-Moleküle sind leicht fehlgeordnet, die Position mit der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dargestellt. Ein fehlgeordnetes Toluol-Molekül von **63** und die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% für **65** und 30% für **63**. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / ° für **63**: Mg1-N1 2.035(2), Mg1-N2 2.023(2), N1-P1 1.626(2), N2-P1 1.598(2), Mg1-Br1 2.5108(10), Mg1-Br1' 2.5406(10), Mg1...Mg1' 3.4421(18), N1-P1-N2 100.06(11), P1-N1-Mg1 91.82(10), P1-N2-Mg1 93.08(11), N1-P1-C17 110.07(12), N2-P1-C23 111.88(12), Mg1-Br1-Mg1' 85.91(3); für **65**: Mg1-N1 2.092(2), Mg1-N2 2.090(2), N1-P1 1.608(2), N2-P1 1.599(2), Mg1-O1 2.060(2), Mg1-Cl1 2.4370(12), Mg1-Cl1' 2.5161(10), Mg1...Mg1' 3.6780(17), N1-P1-N2 100.18(11), P1-N1-Mg1 93.33(11), P1-N2-Mg1 93.68(10), N1-P1-C15 111.61(12), N2-P1-C9 112.39(12), Cl1-Mg1-Cl1' 84.11(4).

Beide Komplexe weisen im Festkörper eine dinukleare Struktur auf und sind kristallographisch bedingt inversionssymmetrisch. In der jeweiligen asymmetrischen Einheit befindet sich die Hälfte eines Dimers und bei **63** zusätzlich ein fehlgeordnetes Molekül Toluol. Das Magnesiumatom von **65** besitzt aufgrund der zusätzlichen Koordination eines THF-Moleküls eine Koordinationszahl von fünf und weist eine trigonal-bipyramidale Konfiguration auf,^[368] während das Magnesiumatom von **63** mit einer Koordinationszahl von vier verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Die beiden THF-Moleküle sind in *trans*-Position angeordnet, analog stehen die *tert*-Butyl- und Dipp-Substituenten von **63** *trans* zueinander. Die Verbrückung über Halogenatome führt bei beiden Komplexen zu einem planaren viergliedrigen Mg_2Hal_2 -Ring (Hal = Br, Cl). Die Winkel Cl1-Mg1-Cl1' mit $84.11(4)^\circ$ und Mg1-Br1-Mg1' mit $85.91(3)^\circ$ sind ähnlich zu literaturbekannten Werten.^[328,356,369] Die Werte der N-P-N-Winkel sind bei beiden Molekülstrukturen unabhängig vom Halogen ähnlich und liegen mit $100.18(11)^\circ$ für **65** und $100.06(11)^\circ$ für **63** in der Größenordnung des N-P-N-Winkels von $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}\text{Br}]_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ mit $99.34(11)^\circ$ sowie auch der analogen iodidoverbrückten Verbindung $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}\text{I}]_2$ mit $99.15(10)^\circ$.^[328] Die Orthogonalen der zwei Ebenen die durch N1-P1-N2-Mg1 und Mg1-Br1-Mg1'-Br1' aufgespannt werden, stehen in einem Winkel von 75° zueinander (Abbildung 61).

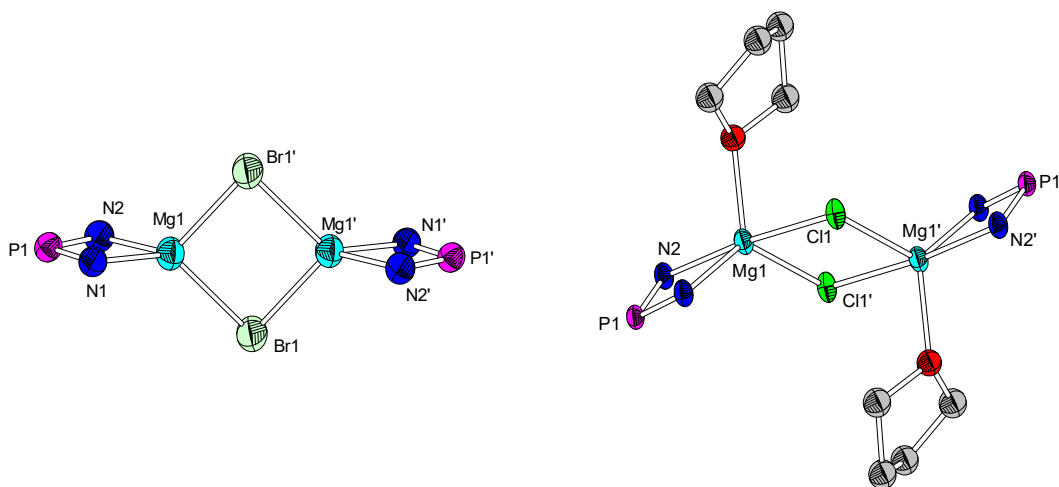


Abbildung 61: Ausschnitt aus den Molekülstrukturen von **63** und **65** zur Veranschaulichung der Abwinklung der N1-P1-N2-Mg1- und Mg1-Hal1'-Hal-1'-Ebenen.

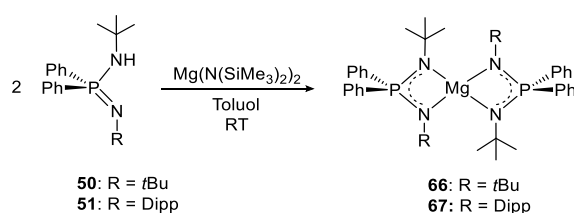
Die starke Verdrehung der Ebenen kann mit dem höheren sterischen Anspruch des Dipp-Substituenten begründet werden. Durch die schwächere Verdrehung beträgt der Winkel des chloridoverbrückten Komplexes **65** nur 53° .

Wie bereits bei anderen Verbindungen, die einen zentralen Mg_2Cl_2 -Ring enthalten, zeigen die Mg-Cl-Wechselwirkungen eine Asymmetrie mit einer Differenz von 0.08 \AA , was bedeutet, dass die

Elektronendichte der Halogenanionen nicht gleichmäßig zwischen den Magnesiumatomen verteilt ist.^[370,371] Die Mg-N-Bindungsabstände liegen im Durchschnitt bei 2.091 Å für **65** und 2.029 Å für **63** und sind im Einklang mit dem relativ kleinen Ionenradius von Mg^{2+} . Bei **63** ist die Phosphor-Stickstoff-Bindung des *tert*-butylsubstituierten Stickstoffatoms mit 1.598(2) Å (N2-P1) etwas kürzer, als die entsprechende Phosphor-Stickstoff-Bindung mit Dipp-Substituenten (N1-P1 1.626(2) Å). In Komplex **65** sind die Bindungslängen annähernd gleich lang (N1-P1 1.608(2) Å, N2-P1 1.599(2) Å), was auf eine bessere Delokalisierung der Elektronendichte schließen lässt. Auch bei dem von STASCH beschriebenen bromidoverbrückten Magnesium-Komplex $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}\text{Br}]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, welcher ebenfalls mit Toluol im Kristallverbund kristallisiert, sind die Stickstoff-Phosphor-Abstände mit 1.6196(19) Å und 1.6254(19) Å nahezu gleich.^[328]

3.3.2 Homoleptische Magnesium-Diiminophosphinato-Komplexe

Die Darstellung homoleptischer Magnesium-Komplexe mit dem zentralen Strukturmotiv $\text{N}_2\text{-Mg-N}_2$ erfolgte ausgehend von den Aminoiminophosphanen **50** und **51** mit einem halben Äquivalent $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (Schema 89). Die Reaktionen wurden in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei **66** nach 16 Stunden und **67** nach sechs Tagen Rühren erhalten wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen der Feststoffe im Feinvakuum wurden die Komplexe mit guten Ausbeuten von 75% (**66**) beziehungsweise 85% (**67**) erhalten. Die farblosen Feststoffe wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse charakterisiert.



Schema 89: Darstellung der Komplexe **66** und **67**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 zeigt für **66** ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 15.5$ ppm und für **67** ein Signal bei $\delta_{\text{P}} = 22.3$ ppm. Während das ^1H -NMR-Spektrum von **66** aufgrund der hohen Symmetrie lediglich ein Singulett für die *tert*-Butylgruppen sowie die erwarteten beiden Multipletts für die aromatischen Protonen zeigt, ist das NMR-Spektrum für **67** komplexer. So werden zwei Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen detektiert, wobei die Zuordnung über 2D-NMR-spektroskopische Methoden erfolgte. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die

Methylgruppen, nicht wie erwartet, ein Dublett, beziehungsweise ein sehr breites Signal mit einem Protonenintegral von 24 zeigen, sondern vier Dublett-Signale mit jeweils einem Integral von sechs detektiert werden. Dieses Aufspaltungsmuster lässt eine erniedrigte Symmetrie vermuten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Magnesiumatom *N,N'*- und *N,Aryl*-chelatisierend von zwei Liganden koordiniert ist.

Dies entspricht der Koordination eines heteroleptischen Calcium-Komplexes von HARDER *et al.*, die im ^1H -NMR-Spektrum die gleichen Beobachtungen machten und den Komplex zusätzlich strukturell charakterisieren konnten (Abbildung 62).^[372]

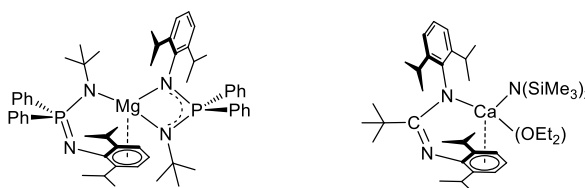


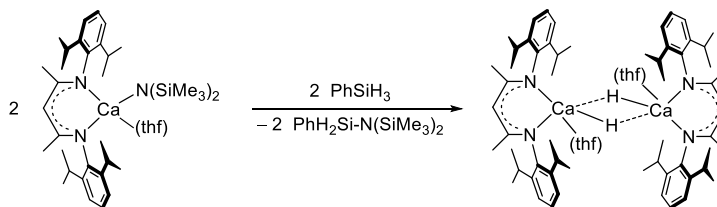
Abbildung 62: Links: Vermutete *N,N'*- und *N,Aryl*-Koordination der Chelat-Liganden. Rechts: Strukturell nachgewiesene *N,Aryl*-Koordination eines Amidinat-Liganden.^[372]

Die *tert*-Butylgruppen werden hingegen als ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}}(\mathbf{66}) = 1.27$ ppm detektiert. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren spiegeln die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Komplexe wieder. Bei **66** werden sieben unterschiedliche Signale detektiert, im aliphatischen Bereich die beiden Signale der *tert*-Butylgruppe, im aromatischen Bereich fünf Signale für die Phenylkohlenstoffatome. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **67** zeigt im Einklang mit dem ^1H -NMR-Spektrum vier unterschiedliche Signale für die *iso*-Propylgruppen und die erwarteten Signale der aromatischen Kohlenstoffatome. Durch Lösen des Komplexes **67** in Benzol- d_6 und Zusatz von einigen Tropfen an THF, war eine Konformationsänderung zu beobachten. Anstatt dem komplexen Aufspaltungsmuster wird ein breites Singulett für die Methylgruppen der *iso*-Propylgruppe detektiert und dementsprechend nur noch ein Septett für die entsprechenden *CH*-Einheiten.

3.3.3 Heteroleptische Calcium-Diiminophosphinato-Amido-Komplexe

Bei der Darstellung von Calcium-Komplexen war das primäre Ziel heteroleptische Komplexe zu erhalten. Der Fokus lag darauf mittels einer zweistufigen Synthese über geeignete Amido-Komplexe letztlich Calcium-Hydrido-Komplexe zu generieren, da in jüngsten Publikationen auf interessante Eigenschaften solcher Komplexe hingewiesen wurde. HARDER *et al.* fokussierten sich dabei auf sterisch sehr anspruchsvolle monoanionische Amidinat- und β -Diketiminat-Liganden, um dieses zu realisieren.^[372–376] Sie isolierten einen Calcium-Hydrido-Komplex der *in situ* durch eine

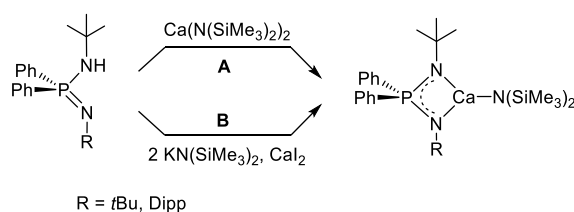
Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{Dipp-nacnac-Dipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ mit PhSiH_3 hergestellt wurde (Schema 90).^[377] Diese aus der Lanthanoidchemie bekannte "Silanmethode" hat sich inzwischen in der Chemie der Erdalkalimetalle sehr bewährt.^[378]



Schema 90: Darstellung des ersten Calcium-Hydrido-Komplexes.^[377]

Mit dem etablierten $\{\text{DippN-PPH}_2\text{-NDipp}\}$ -Liganden sind, wie bereits in dieser Arbeit im Unterkapitel 3.2 beschrieben, Komplexe der Alkalimetalle sehr gut erforscht. Die von STASCH beschriebenen Magnesium-Komplexe des Typs $[\text{LMg}^{\text{I}}\text{X}(\text{OEt}_2)]$, $[(\text{LMg}^{\text{I}}\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) und $[(\text{LMg}^{\text{II}})_2]$ sind bis *dato* die einzigen literaturbekannten heteroleptischen Erdalkalimetall-Komplexe mit einem Diiminophosphinat-Ligandensystem.^[328]

Aufgrund dessen und wegen der in dieser Arbeit erfolgreichen Darstellungen von Magnesium-Komplexen auf Basis der weniger sterisch anspruchsvollen Aminoiminophosphorane $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **50** und $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **51**, wurde die Darstellung von entsprechenden Calcium-Komplexen untersucht. Dazu wurde auf zwei etablierte Routen zurückgegriffen, wobei es sich zum einen um eine Deprotonierungsreaktion mit $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (Schema 91, **A**) und zum anderen um eine Salzmetathesereaktion unter Verwendung von zwei Äquivalenten $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und CaI_2 (Schema 91, **B**) handelt. Letztere wurde von CHISHOLM eingeführt, um β -Diiminato-Calcium-Komplexe zu synthetisieren.^[379]

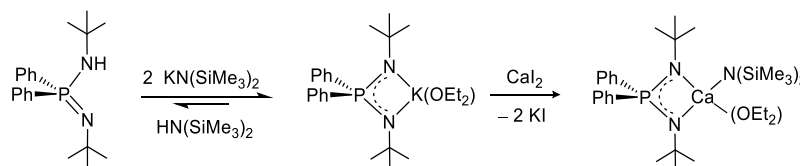


Schema 91: Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von heteroleptischen Calcium-Diiminophosphinato-Komplexen.

3.3.3.1 Komplexierungen mit $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50**

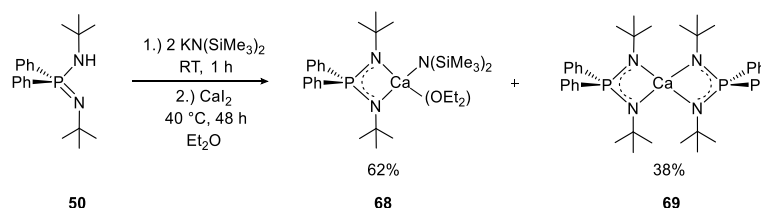
Zunächst wurde die Deprotonierung von **50** mit $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ durchgeführt, wobei in ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollen stets zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} \approx 8$ und 12 ppm und

somit unselektive Reaktionen beobachtet wurden. Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus homo- und heteroleptischen Calcium-Komplex, Änderungen der Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise tiefe Temperaturen oder Lösungsmittelwechsel führten nicht zu dem gewünschten heteroleptischen Produkt. Deshalb wurde im Folgenden versucht, über eine Salzmetathese, über die HARDER *et al.* erfolgreich heteroleptische Amido-Komplexe mit Amidin-Liganden generieren konnten, zum Zielprodukt zu gelangen.^[372] Auch WESTERHAUSEN *et al.* gelangten über diese Route zu einem heteroleptischen Calcium-Komplex mit Amidinat-Rückgrat und fanden heraus, dass es notwendig ist zwei Äquivalente an $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ einzusetzen, um das Gleichgewicht auf die Seite der Kalium-Verbindung zu verschieben und so eine Rückreaktion zum Liganden in seiner protonierten Form zu verhindern (Schema 92).^[380] Somit handelt es sich um eine elegante Eintopfsynthese, so dass keine Isolierung der instabilen Kalium-Verbindung notwendig ist (s. Unterkapitel 3.2.2).



Schema 92: Reaktionsgleichung zur Veranschaulichung der Gleichgewichtsreaktion und Darstellung des Calcium-Komplexes **68**.

Zunächst wurden **50** und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether für eine Stunde bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach der Zugabe der Reaktionslösung zu festem CaI_2 wurde die entstandene dickflüssige Suspension für 48 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle bestätigte eine selektive Reaktion, wobei ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}}(\text{X}) = 12.6$ ppm detektiert wurde. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und das Produkt mit *n*Hexan aus dem Rückstand extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung in Benzol- d_6 zeigte jedoch, dass es sich um ein Produktgemisch aus homo- und heteroleptischen Calcium-Komplex ($\delta_{\text{P}}(\textbf{69}) = 8.3$ ppm, $\delta_{\text{P}}(\textbf{68}) = 11.8$ ppm) handelte (Schema 93).



Schema 93: Beobachtete Darstellung eines Produktgemischs aus einem hetero- (**68**) und homoleptischen (**69**) Calcium-Diiminophosphinato-Komplexes über eine Salzmetathesereaktion.

Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung des heteroleptischen Calcium-Komplexes **68** gelang durch Vergleich mit den NMR-spektroskopischen Daten des homoleptischen Calcium-Komplexes **69** (s. Unterkapitel 3.3.4). Das Signal der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe wird im ^1H -NMR-Spektrum am weitesten im Hochfeld bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.47$ ppm detektiert. Die entsprechende Resonanz im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 6.3$ ppm. Während das Signal der *tert*-Butylgruppe mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.11$ ppm beobachtet wird, zeigen die aromatischen Protonen das erwartete Signal-Muster, jedoch wird dieses stark von den Signalen des homoleptischen Komplexes überlagert. Des Weiteren werden die Resonanzen des koordinierenden Diethylether-Moleküls beobachtet. Die entsprechenden Signale werden auch im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert. Das Signal der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe zeigt sich in Form eines Singulets und ist mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 6.3$ ppm analog der Protonenresonanz am weitesten ins Hochfeld verschoben. Die *tert*-Butylgruppe zeigt zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 35.6$ und 51.6 ppm und Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ und 0.6 Hz. Die aromatischen Kohlenstoffatome zeigen charakteristische Dubletts über einen Bereich von $\delta_{\text{C}} = 128$ bis 133 ppm.

HARDER *et al.* beobachteten im NMR-Spektrum eines heteroleptischen Calcium-Komplexes der Form $[\text{Ca}\{\text{DippN-CAd-NDipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ebenfalls zusätzliche Signale bei Raumtemperatur.^[372] Das Verschwinden der Signale bei Tieftemperaturmessungen ließ sie vermuten, dass sich bei Raumtemperatur ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht einstellt. Durchgeführte Tieftemperaturmessungen des hier beschriebenen Produktgemisches in Toluol- d_8 bei -30 °C und -70 °C zeigten keine Veränderung der Resonanzen. Die Reaktionsführung konnte nicht derart verändert werden, dass die Bildung des homoleptischen Komplexes vermieden wurde, eine selektive Darstellung des heteroleptischen Calcium-Komplexes **68** gelang nicht.

Molekülstruktur von **68**

Aus einer konzentrierten *n*Hexan-Lösung des Produktgemisches aus homo- und heteroleptischen Komplex bei -24 °C konnten geeignete Einkristalle des heteroleptischen Komplexes für eine röntgenkristallographische Untersuchung erhalten werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 63 gezeigt.

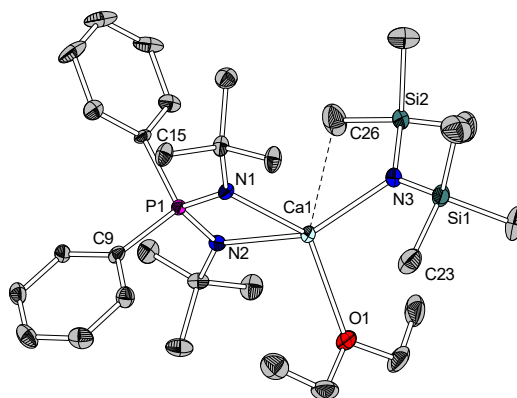


Abbildung 63: Molekülstruktur von **68**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ca1-N1 2.350(3), Ca1-N2 2.382(3), Ca1-N3 2.312(3), Ca1-O1 2.436(3), Ca1···P1 3.0117(11), Ca1···C26 3.1955(5), P1-N1 1.608(3), P1-N2 1.599(3), N3-Si1 1.696(3), N3-Si2 1.682(3), N1-P1-N2 102.58(15), C15-P1-C9 102.64(16), N1-Ca1-N2 63.87(9), N1-Ca1-N3 114.55(10), N2-Ca1-O1 101.12(9), N3-Ca1-O1 101.37(11), Si1-N3-Si2 127.08(19), Ca1-N3-Si2-C26 0.20(17).

Der Calcium-Komplex **68** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Calciumatom besitzt eine Koordinationszahl von vier und ist verzerrt tetraedrisch von den zwei Stickstoffatomen des chelatisierenden Liganden, dem Stickstoffatom der Amidogruppe und dem Sauerstoffatom des Diethylethers, welcher das Zentralatom koordinativ absättigt, umgeben. Daraus resultiert ein planarer, viergliedriger, drachenförmiger PN₂Ca-Ring.

Der Bisswinkel des Liganden (N1-Ca1-N2) ist mit 63.87(9)° sehr klein, während der gegenüberliegende Winkel (N3-Ca1-O1) mit 101.37(11)° aufgrund der sterischen Wechselwirkung sehr groß ist. Beim heteroleptischen Magnesium-Komplex **60**, welcher ohne koordinierendes Lösungsmittel auskristallisierte, ist der Bisswinkel (N1-Mg1-N2) mit 75.03(7)° um ca. 12° größer. Die N1-P1-N2-Winkel unterscheiden sich hingegen nur marginal (**68**: 102.58(15)°, **60**: 99.90(8)°). Die Phosphor-Stickstoff-Abstände sind erwartungsgemäß mit 1.608(3) Å (P1-N1) und 1.599(3) Å (P1-N2) annähernd gleich lang, was die Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment belegt. In Tabelle 13 wird der Zusammenhang der Größe des Ionenradius und den Metall-Stickstoffatom-Abständen dargestellt.

Tabelle 13: Zusammenhang des Ionenradius und der Metall-Stickstoff-Bindungslängen der in dieser Arbeit beschriebenen Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexe.

Komplex	Zentralatom	Ionenradius / pm ^[347]	M1-N1-Bindungslänge / Å
52	Lithium	78	2.027(7)
53	Natrium	98	2.3200(13)
54	Kalium	133	2.7835(8)
60	Magnesium	78	2.0339(17)
68	Calcium	106	2.350(3)

Der Einfluss des Ionenradius lässt sich auch daran erkennen, dass der Abstand der Ca1-N3-Bindung zum Bis(trimethylsilylamido)-Liganden mit 2.312(3) Å länger ist, als die Mg1-N3-Bindungslänge im vergleichbaren Magnesium-Komplex **60** (1.9408(16) Å). Der Wert liegt in der gleichen Größenordnung von $[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{dme})]^{[381]}$ mit 2.271(3) Å sowie einem vergleichbaren heteroleptischen Amidinato-Komplex $[\text{Ca}\{\text{DippN-CtBu-NDipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]^{[380]}$ mit 2.270(3) Å. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Ca1-N1-Bindungslänge mit 2.350(3) Å im Vergleich zur Ca1-N3-Bindung erwartungsgemäß verlängert ist, da die Delokalisierung der Ladungsdichte die sterische Abstoßung des Zentralatoms vergrößert, was in Einklang mit literaturbekannten Beobachtungen steht.^[68,381–383] Die Trimethylsilylgruppen sind derart angeordnet, dass eine der Methylgruppen einen kurzen Kontakt zum Calciumatom ausbildet ($\text{Ca1}\cdots\text{C26}$ 3.1955(5) Å). In der Literatur werden ähnliche Werte gefunden, die zwischen 2.95 und 2.99 Å liegen.^[116,384] Die agostische Wechselwirkung führt zu einer Planarisierung der Ebene, der Torsionswinkel der Atome Ca1-N3-Si2-C26 beträgt 0.20(17)°.^[383] Weiterhin weist der Bis(trimethylsilylamido)-Ligand mit N3-Si1 1.696(3) und N3-Si2 1.682(3) kurze N-Si-Bindungslängen auf, was in einem großen Si1-N3-Si2-Winkel resultiert (127.08(19)°). Diese Werte sind vergleichbar mit denen von $[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]^{[383]}$, während das weniger ionische, trimere Lithium-Derivat $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3^{[385,386]}$ längere N-Si-Abstände und kleinere Si-N-Si-Winkel zeigt.²²

Im Vergleich zu den von WESTERHAUSEN *et al.*^[380] oder HARDER *et al.*^[372] beschriebenen Amidin-Liganden des Typs $\{\text{DippN-CR-NDipp}\}^-$ (R = Ad, *t*Bu, Np) reicht der geringere sterische Anspruch des $\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ -Liganden nicht zur Stabilisierung eines heteroleptischen Calcium-Komplexes aus. So beobachteten WESTERHAUSEN *et al.* bei dem heteroleptischen Amidinato-Komplex $[\text{Ca}\{\text{DippN-CtBu-NDipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]^{[380]}$ einen großen C-N1-C_{Dipp}-Winkel mit 130.2(2)°, womit eine Aufweitung des sterisch anspruchsvollen Ligandenrückgrats erreicht wird. Dadurch wird die Abschirmung des Zentralatoms derart erhöht, dass die Bildung eines heteroleptischen Komplexes bevorzugt wird. Deshalb wurde untersucht, ob der sterisch anspruchsvollere Ligand $\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}^-$ in der Lage ist einen heteroleptischen Calcium-Komplex zu stabilisieren.

3.3.3.2 Komplexierungen mit $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51**

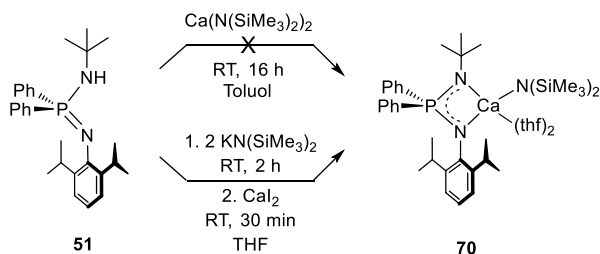
Über die Aminelimierungsroute mit $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ konnte der heteroleptische Calcium-Komplex **70** nicht dargestellt werden. Nach Lösen der Edukte in Toluol und Rühren bei Raumtemperatur wurden im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale in einem Verhältnis von 1:3 (δ_{P} = 13.7, 14.2 ppm) detektiert, wobei es sich vermutlich um den homo- und heteroleptischen

²² Ausgewählte Beispiele der Bindungslängen- und winkel:

$[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$: N1-Si1 1.691(3), N1-Si2 1.686(3) Å; Si1-N1-Si2 126.5(2)°.

$[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$: N1-Si1 1.728(4), N1-Si2 1.729(4) Å; Si1-N1-Si2 117.7(3)°.

Komplex handelte. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches konnte keine selektive Umsetzung erreicht werden. Daraufhin wurde die Salzmetatheseroute angewendet (siehe Schema 94, unten), über die der heteroleptische Calcium-Komplex **70** erfolgreich hergestellt werden konnte.



Schema 94: Reaktionsführungen (Aminelimierung, oben; Salzmetathese, unten) zur Darstellung des heteroleptischen Calcium-Diiminophosphinato-Komplexes **70**.

Das Aminoiminophosphoran **50** und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in THF aufgenommen und nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur zu festem CaI_2 gegeben. Innerhalb von 30 Minuten fiel Kaliumiodid in Form eines farblosen Feststoffs aus, was der Triebkraft der Reaktion entspricht. Durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde das zweite entstandene Nebenprodukt $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ eliminiert. Über Extraktion mit *n*Hexan aus dem Rückstand und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Feinvakuum wurde der Calcium-Komplex **70** als farbloser Feststoff isoliert. **70** wurde über ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt in Benzol- d_6 ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 16.2$ ppm, was der erwarteten Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Aminoiminophosphoran **51** ($\delta = -16.1$ ppm) entspricht.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur kein Signal für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppen. Jedoch konnte wider Erwarten die Resonanz für die dazugehörigen *CH*-Einheiten beobachtet werden. Erst mittels einer ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung bei erhöhter Temperatur von 323 K, wodurch die Rotationsdynamik im Molekül wesentlich erhöht wird, konnte das Signal über einen sehr breiten ppm-Bereich von $\delta_{\text{H}} = 0.59$ -1.09 ppm beobachtet werden. Die beiden Spektren im Vergleich sind in Abbildung 64 gezeigt.

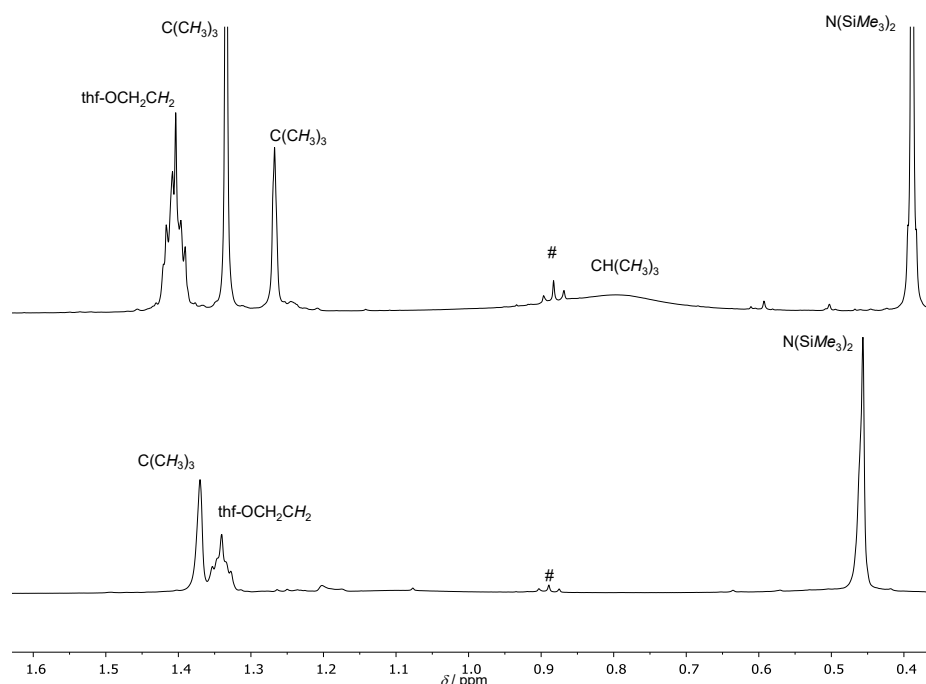


Abbildung 64: Ausschnitt des aliphatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektren von **70** bei 300 K (unten) und 323 K (oben) in Benzol- d_6 (500.2 MHz). Lösungsmittelreste von n Hexan sind mit # gekennzeichnet.

Dieses Phänomen wurde in der Literatur von BOERÉ *et al.* anhand der Verbindung $\text{P}(\text{Dipp})_3$ beschrieben und als sogenannter Paraphan-Effekt bezeichnet.^[387] Dabei werden anisotrope Protonen abgeschirmt, die Kontakt zur Oberfläche eines aromatischen Ringstroms haben. Dies bedeutet in dem hier betrachteten Fall, dass die phosphorgebundenen Phenylgruppen sich oberhalb jeweils einer *iso*-Propylgruppe befinden und mit jeweils einer Methylgruppe in *edge-to-face*- CH_π -Anordnung derart stark wechselwirken, dass die Rotationen um die Bindungen der beiden *iso*-Propylgruppen zum Dipp-Ring gehemmt ist. Dies wird in Unterkapitel 3.3.4 anhand einer Molekülstruktur im Festkörper näher erläutert.

Bei erhöhter Temperatur bei **70** ist außerdem eine Auftrennung der Signale der Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe zu erkennen. Das bei Raumtemperatur als ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.36$ ppm und einem Integral von neun beobachtete Signal spaltet nun in zwei Signale mit einem Verhältnis von 1:2 auf ($\delta_{\text{H}} = 1.26, 1.32$ ppm). Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.38$ ppm wird ein Singulett für die SiMe_3 -Gruppen detektiert. Das Septett, welches der CH -Einheit der *iso*-Propylgruppen zugeordnet werden kann, wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 3.34$ ppm und mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz detektiert. Weiterhin kann im aromatischen Bereich bei erhöhter Temperatur eine Auftrennung der *meta*- und *para*-gebundenen Protonen des Dipp-Rings beobachtet werden. Die bei Raumtemperatur als ein Multipllett beobachtete Resonanz ($\delta_{\text{H}} = 6.96$ ppm, *m*-, *p*- C_6H_3) wird nun in Form zweier Multiplletts

bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 6.92\text{--}6.93$ ppm (*m*-C₆H₃) und $\delta_{\text{H}} = 6.95\text{--}6.97$ ppm (*p*-C₆H₃) detektiert. Anhand des Integrals der THF-Resonanzen konnte die Anzahl der koordinierenden THF-Moleküle an das Calciumatom auf zwei bestimmt werden, womit dies eine Koordinationszahl von fünf aufweisen sollte. Durch die höhere Rotationsdynamik, welche bei NMR-Messung mit erhöhter Temperatur auftritt, ist das ¹³C-NMR-Spektrum ebenfalls aussagekräftiger als das Spektrum bei Raumtemperatur. Am weitesten ins Hochfeld verschoben ist das Signal der SiMe₃-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 5.9$ ppm. Die Resonanz für CH(CH₃)₂ ist sehr schwach, konnte jedoch über 2D-NMR-Methoden lokalisiert werden. Die unterschiedlichen Methylgruppen der *tert*-Butylgruppe zeigen auch im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 35.9$ und 36.0 ppm und Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{CP}} \approx 9$ Hz, was auf die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung zurückzuführen ist. Beide *meta*-Kohlenstoffatome des Dipp-Restes werden bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 123.4$ und 123.5 ppm mit Kopplungskonstanten von $^4J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz detektiert. Auch beide *ortho*-Kohlenstoffatome werden in Form von zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 145.1$ und 145.3 ppm mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz beobachtet.

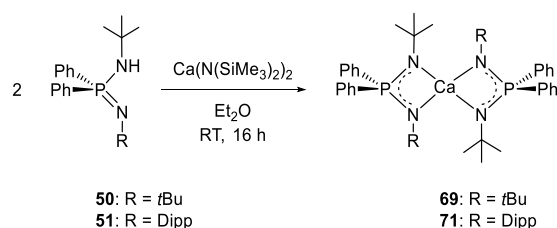
HARDER *et al.* stellten bei Untersuchungen fest, dass die Wahl des koordinierenden Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Hydrido-Komplexen hat. So wurde herausgefunden, dass [Ca{DippN-C*t*Bu-NDipp}N(SiMe₃)₂(thf)] mit PhSiH₃ unter Ausfällung von CaH₂ zum homoleptischen [Ca{DippN-C*t*Bu-NDipp}]₂ reagierte und nicht der erwartete Calcium-Dihydrido-Komplex erhalten wurde. Wurde aber das koordinierende THF gegen Diethylether ausgetauscht konnte der gewünschte Komplex [Ca{DippN-C*t*Bu-NDipp}H]₂ erhalten werden. Dies wurde damit begründet, dass das im Gegensatz zu THF schwächer koordinierende Diethylether-Molekül leichter gegen eine koordinative Aryl-Einheit²³ ausgetauscht werden kann als in Gegenwart von THF.^[372] Da im Rahmen dieser Arbeit auch die Darstellung des Hydrido-Komplexes ausgehend von **70** untersucht werden sollte (siehe Unterkapitel 3.4.4), wurde versucht durch Reaktion in Diethylether einen Calcium-Komplex der Form [Ca{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂(OEt₂)_n] zu generieren. Die Reaktion verlief allerdings nicht selektiv, es wurden zwei Spezies erhalten, die dem homo- und heteroleptischen Calcium-Komplex zugeordnet werden konnten. Vermutlich reicht die Koordinationsfähigkeit von Diethylether nicht aus, so dass die Koordinationssphäre des Calciumatoms mit einem zweiten Chelat-Liganden besser abgesättigt wird und es so zur zusätzlichen Bildung des homoleptischen Komplexes kommt.

²³ Der Komplex [Ca{DippN-C*t*Bu-NDipp}H]₂ weist in festem Zustand eine dinukleare Struktur auf, bei der die Calciumatome über zwei Hydrido-Liganden verbrückt sind und der Amidin-Ligand *N*,*Aryl*-chelatisierend fungiert (Aryl = Dipp).

3.3.4 Homoleptische Calcium-Diiminophosphinato-Komplexe

STALKE *et al.* nutzten den großen Ionenradius von Calcium schon dazu aus, um den homoleptischen Calcium-Komplex $[\text{Ca}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3(\text{thf})\}]$ zu synthetisieren.^[322]

Homoleptische Calcium-Komplexe der Aminoiminophosphorane $\text{H}\{\text{NPN}^{t\text{Bu}}\}$ **50** und $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** konnten über Amineliminierungsreaktion gezielt dargestellt werden, der Reaktionspfad ist in Schema 95 gezeigt.



Schema 95: Gezielte Darstellung der homoleptischen Calcium-Diiminophosphinato-Komplexe **69** und **71**.

Die Aminoiminophosphorane **50** und **51** und $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ reagierten jeweils in Diethylether nach 16 Stunden bei Raumtemperatur vollständig ab. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurden die jeweiligen Produkte mit *n*Hexan extrahiert und nach Trocknen im Feinvakuum konnten die homoleptischen Calcium-Komplexe **69** und **71** als farblose Feststoffe erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik und Röntgenstrukturanalyse.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden Signale bei chemischen Verschiebungen von δ_{P} (**69**) = 8.2 ppm und δ_{P} (**71**) = 14.1 ppm detektiert, was wiederum dem Trend folgt, dass die Resonanzen der unsymmetrischen Diiminophosphinato-Komplexe im Vergleich zu den symmetrischen Komplexen sowie dem eingesetzten Aminoiminophosphoranen, stets weiter ins Tieffeld verschoben sind.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren beider Calcium-Komplexe **69** und **71** zeigen die erwarteten Signale der *tert*-Butyl- und Phenylgruppen. Die *iso*-Propylgruppen von **71** werden als breites Signal über einen Verschiebungsbereich von δ_{H} = 0.43-1.22 ppm detektiert, was wiederum auf den sogenannten Paraphan-Effekt zurückzuführen ist (siehe Unterkapitel 3.3.3.2). Das Septett der *CH*-Einheiten wird bei einer chemischen Verschiebung von δ_{H} = 3.50 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz beobachtet. Im Gegensatz zum homoleptischen Magnesium-Komplex **67** wird nur ein einfacher Signalsatz erhalten, weswegen von einer *N,N'*-Chelatisierung ausgegangen wird.

Molekülstrukturen von **69** und **71**

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von Benzol- d_6 für **69** und aus einer Lösung von *n*Hexan und THF (1:1) für **71** jeweils bei Raumtemperatur erhalten werden, wobei die Molekülstrukturen im Festkörper in Abbildung 65 beziehungsweise Abbildung 66 gezeigt sind.

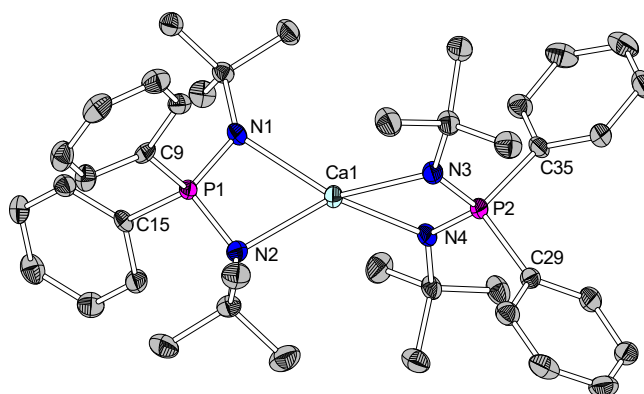


Abbildung 65: Molekülstruktur von **69**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ca1-N1 2.337(3), Ca1-N2 2.342(3), Ca1-N3 2.341(3), Ca1-N4 2.334(3), Ca1-O1 2.4852(14), Ca1···P1 2.9800(10), Ca1···P2 2.9832(10), P1-N1 1.611(3), P1-N2 1.606(3), P2-N3 1.611(3), P2-N4 1.603(3), N1-P1-N2 102.55(14), C15-P1-C9 105.13(15), C35-P2-C29 103.46(15), N1-Ca1-N2 64.86(9), N3-Ca1-N4 64.71(10), N1-Ca1-N3 135.42(10), N2-Ca1-N4 134.05(10).

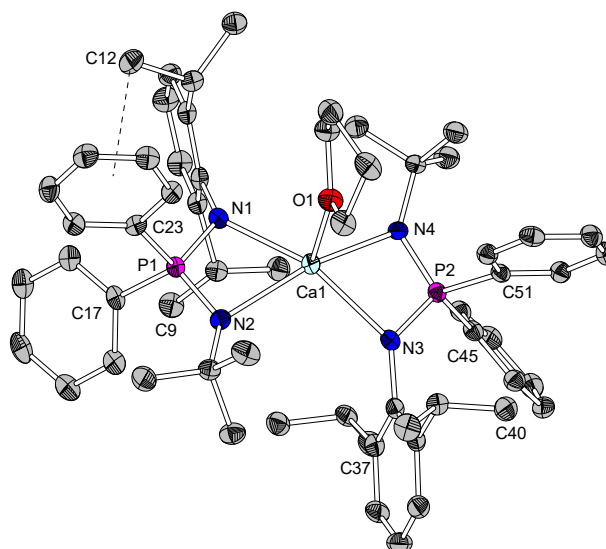


Abbildung 66: Molekülstruktur von **71**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Ca1-N1 2.3976(15), Ca1-N2 2.4163(16), Ca1-N3 2.4017(15), Ca1-N4 2.4211(16), Ca1-O1 2.4852(14), Ca1···P1 3.0258(6), Ca1···P2 3.0347(6), P1-N1 1.6165(16), P1-N2 1.5956(15), P2-N3 1.6145(16), P2-N4 1.5960(14), C9···Phⁱ 3.516(2), C12···Phⁱ 3.496(2) (eingezeichnet), C37···Phⁱ 3.450(2), C40···Phⁱ 3.600(2); N1-P1-N2 103.99(8), C17-P1-C23 103.42(9), C45-P2-C51 102.38(9), N1-Ca1-N2 63.44(5), N3-Ca1-N4 63.15(5), N1-Ca1-N4 114.63(5), N2-Ca1-N3 108.75(5).

69 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, während **71** in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Im Gegensatz zu **69** kristallisiert **71** mit einem zusätzlich koordinierendem Molekül THF, was in der Lösungsmittelwahl der Kristallisationsansätze begründet liegt. Wie in der Literatur beschrieben, ist es für Ca²⁺ mit einem Ionenradius von 106 pm üblich zusätzliches Lösungsmittel zu koordinieren und somit eine Koordinationszahl von fünf anzunehmen.^[322,388–390] Viele Strukturen von homoleptischen Calcium-Komplexen mit *N,N'*-Chelat-Liganden, wie beispielsweise Amidinat^[391]- oder Aminopyridinat-Liganden^[392] werden derart beschrieben, dass sie zwei weitere THF-Moleküle in der Koordinationssphäre aufweisen und so eine Koordinationszahl von sechs besitzen.^[391–396] Das Calciumatom des Komplexes **69** weist hingegen eine Koordinationszahl von vier auf, da kein koordinierendes Lösungsmittel benötigt wurde, um Einkristalle zu erhalten. Damit handelt es sich bei **69** um das erste Beispiel eines mononuklearen, LEWIS-basenfreien Diiminophosphinato-Calcium-Komplexes.

Das Calciumatom in **69** ist verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Stickstoffatomen der beiden Chelat-Liganden umgeben. Die Orthogonalen der beiden PN₂-Ebenen stehen in einem Winkel von 88.8° zueinander, welcher auch in dem literaturbekannten Magnesium-Komplex [Mg{Me₃SiN-PPH₂-NSiMe₃}]₂ gefunden wird (ca. 89°) und die starke Verdrehung der Ebenen deutlich macht.^[322] Das Koordinationspolyeder des zentralen Calciumatoms von **71** kann als quadratisch pyramidal betrachtet werden. Die äquatorialen Positionen sind von den vier Stickstoffatomen besetzt, die apikale Position nimmt das Sauerstoffatom des koordinierenden THF-Moleküls ein.

Bei der Betrachtung des Winkels der Orthogonalen der CaPN₂-Ebenen von **71**, wird ein spitzer Winkel von 23.6° beobachtet, somit sind die Ebenen kaum gegeneinander verdreht, was vermutlich durch die Koordination des THF-Moleküls verhindert wird. Die nahezu lineare Anordnung von P1...Ca1...P2 (174.9°, **69**) minimiert die sterische Abstoßung des Ligandenrückgrats und dem Zentralatom. Der P1...Ca1...P2-Winkel bei **71** hingegen ist mit 158.7° um einiges spitzer. Die Bisswinkel N1-Ca1-N2 und N3-Ca1-N4 sind bei beiden Komplexen ähnlich groß und liegen zwischen 63° und 64°. Dies resultiert in großen Werten für die verbleibenden Winkel um das Zentralatom, der bei **69** mit ca. 135° gegenüber **71** mit ca. 110° stumpfer ist. Insgesamt sind die Phosphor-Stickstoff-Bindungen in der Molekülstruktur von **69** annähernd gleich lang, so dass von einer Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment ausgegangen werden kann. Der kürzeste Abstand für eine schwache agostische Wechselwirkung des Calciumatoms von **71** zu einer Methylgruppe einer *iso*-Propylgruppe liegt bei 3.46 Å (Ca1-C42) und bei **69** zu einer Methylgruppe des *tert*-Butylrestes bei 3.53 Å (Ca1-C2), welche somit zu lang sind, um die Koordinationssphäre des Calciumatoms aufzuweiten. Allerdings können bei **71** intramolekulare

edge to face-CH, π -Wechselwirkungen beobachtet werden, die auf den sogenannten Paraphan-Effekt zurückzuführen sind (Unterkapitel 3.3.3.2).^[387] Zwischen dem Zentrum jeweils eines Phenylrings und jeweils einer Methylgruppe der *iso*-Propyleinheit werden Abstände gefunden, die zwischen 3.52 und 3.60 Å liegen. Ähnliche Werte von durchschnittlich 3.51 Å wurden in Zirkonium-Komplexen basierend auf einem Cyclopentadienylidenaminophosphoran(CpPN)-Ligandensystem gefunden, welches verwandt zu dem hier beschriebenen Diiminophosphinat-System ist.^[75] Die erhöhte Rotationsbarriere um die Bindungsachse der *iso*-Propylgruppe zum Dipp-Ring führt in der NMR-spektroskopischen Untersuchung zu stark verbreiterten Resonanzen der *iso*-Propylgruppen. Des Weiteren konnten bei einem Calcium-Carben-Komplex [DippN=PPh_2]₂CCa(thf)₂ ebenfalls ähnliche Werte gefunden werden (3.41-3.56 Å).^[397]

STALKE *et al.* konnten in der Molekülstruktur von $[\text{Ca}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}]_2$ signifikante Unterschiede in den Abständen der Ca-N- und Phosphor-Stickstoff-Bindungen beobachten, welche daraufhin in zwei Gruppen eingeteilt wurden.^[322] Sie beschrieben die Struktur derart, dass die kürzeren Ca-N-Abstände der äquatorialen Bindungen mit den längeren Phosphor-Stickstoff-Abständen korrelieren, während die kürzeren Phosphor-Stickstoff-Abstände die längeren apikalen Ca-N-Bindungen bedingen. Aufgrund der verlängerten Phosphor-Stickstoff-Bindungen wurde darauf geschlossen, dass die Elektronendichte überwiegend an den Stickstoffatomen lokalisiert ist, so dass diese attraktiver gegenüber starken elektrostatischen Interaktionen mit dem Zentralatom werden, womit die kurzen Ca-N-Bindungen erklärt wurden. Bei den kürzeren Phosphor-Stickstoff-Bindungen wurde eine Lokalisierung der Elektronendichte in der partiellen Doppelbindung angenommen, wodurch die Stickstoffatome weniger attraktiv für das Calciumatom werden und somit die längeren Ca-N-Bindungen erklärt wurden (Abbildung 67).

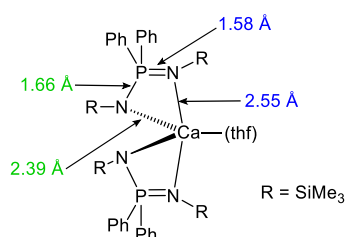


Abbildung 67: Korrelation der kürzeren Phosphor-Stickstoff-Bindung mit der längeren Calcium-Stickstoff-Bindung.^[322]

Ein solcher Trend ist bei **69** und **71** kaum zu beobachten, die Calcium-Stickstoff- und Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen unterscheiden sich mit 0.01 Å nur marginal voneinander, so dass hier von einer Delokalisierung der Elektronen über das NPN-Fragment ausgegangen werden kann.

3.3.5 Homo- und heteroleptische Strontium-Diiminophosphinato-Komplexe

In der Literatur wurde bisher nur ein homoleptischer Strontium-Diiminophosphinato-Komplex der Form $[\text{Sr}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NSiMe}_3\}(\text{thf})_2]$ ^[322] beschrieben. Hingegen wurde eine Vielzahl von homoleptischen Amidinato- und Guanidinato-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Liganden in der Literatur diskutiert.^[390,396,398–400]

Vor kurzem konnten zudem erstmals heteroleptische Strontium- und Barium-Komplexe synthetisiert werden. So gelang es HARDER *et al.* über eine Reaktion des Amidins $\text{H}\{\text{ArN-(p-tolyl)C-NAr}\}$ ²⁵ mit $\text{Sr}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$ den heteroleptischen Strontium-Komplex $[\text{Sr}\{\text{ArN-(p-tolyl)C-NAr}\}\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$ zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren (Abbildung 68, links).^[376]

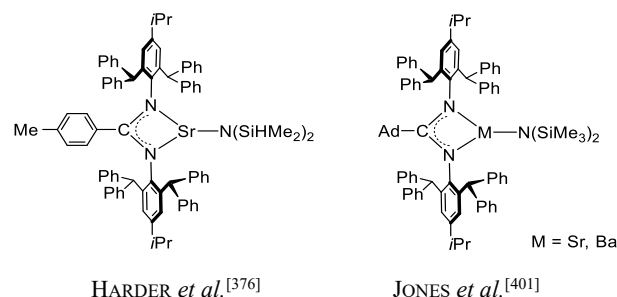


Abbildung 68: Literaturbekannte heteroleptische Strontium-Komplexe.

In etwa zur gleichen Zeit wurde die Synthese eines weiteren heteroleptischen Strontium-Komplexes von JONES *et al.* veröffentlicht,^[401] die von einem Strontium-Amidinato-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Sr}\{\text{DippN-AdC-NAr}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ²⁶ berichteten (Abbildung 68, rechts). Der analoge Barium-Komplex konnte ebenfalls synthetisiert werden. Der Fokus beider Forschergruppen lag darin, Hydrido-Komplexe über eine Reaktion mit dem Hydrierungsreagenz PhSiH_3 zu generieren.

Dies wurde zum Anlass genommen, den sterischen Anspruch der in dieser Arbeit verwendeten Aminoiminophosphorane $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** in Hinsicht auf die Bildung von homo- und heteroleptischen Komplexen der höheren Homologen der Erdalkalimetalle zu untersuchen.

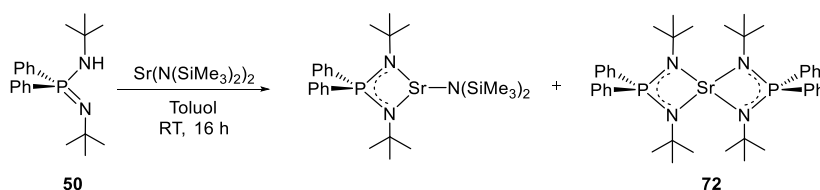
²⁴ Ein analoger Barium-Diiminophosphinato-Komplex der Form $[\text{Ba}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NSiMe}_3\}(\text{thf})_2]$ wurde ebenfalls erhalten.

²⁵ Ar = 2,6-(Ph₂CH)₂-4-*i*Pr-Phenyl.

²⁶ Ad = 1-Adamantyl, Ar = 2,6-(Ph₂CH)₂-4-*i*Pr-Phenyl.

3.3.5.1 Versuch der Darstellung eines heteroleptischen Strontium-Diiminophosphinato-Komplexes

Zunächst wurde versucht über eine Amineliminierungsreaktion einen heteroleptischen Strontium-Komplex darzustellen (Schema 96). Dazu wurden das Aminoiminophosphoran $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und $\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ gemeinsam in Toluol vorgelegt. Nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurden in der ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zwei neue Signale in einem Verhältnis von 60:40 detektiert. Auch nach längerer Reaktionszeit und höherer Temperatur konnte keine Veränderung des Signalverhältnisses beobachtet werden. Um das Produktgemisch näher zu untersuchen, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*Hexan extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Feinvakuum.

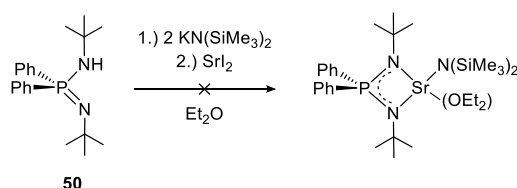


Schema 96: Reaktionsführung zum Gemisch aus homo- (**72**) und heteroleptischen Strontium-Komplex.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 6.8$ ppm und 10.4 ppm detektiert. Die Signale des homoleptischen Strontium-Komplexes **72** konnten im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen werden als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.17$ ppm detektiert. Daneben werden die Phenylprotonen als Set zweier Multipletts mit Integralen von zwölf ($\delta_{\text{H}} = 7.19$ -7.25 ppm, *m*-, *p*-Ph) und acht Protonen ($\delta_{\text{H}} = 8.08$ -8.13, *o*-Ph) beobachtet. Erwähnenswert ist zudem die Verringerung der Kopplungskonstante der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung der *ipso*-Phenylkohlenstoffatome von $^1J_{\text{CP}} = 125.3$ Hz des Aminoiminophosphorans **50** auf $^1J_{\text{CP}} = 78.2$ Hz durch eine Schwächung der Kohlenstoff-Phosphor-Bindung infolge der Komplexbildung.

Der Versuch einen heteroleptischen Strontium-Komplex über eine Salzmetathesereaktion zu synthetisieren gelang nicht. Dazu wurde das Aminoiminophosphoran $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether aufgenommen und nach vollständiger Umsetzung zur entsprechenden Kalium-Verbindung wurde die Lösung zu festem Strontiumiodid gegeben (Schema 97). Der Überschuss an $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde verwendet, um das Gleichgewicht auf die Seite der Kalium-

Verbindung zu verschieben und eine Rückreaktion zum Ligand in seiner protonierten Form zu verhindern (Schema 92, Abschnitt 3.3.3.1).^[380]



Schema 97: Versuchte Salzmetathesereaktion zur Darstellung eines heteroleptischen Strontium-Komplexes.

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur konnte mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle kein Umsatz der Kalium-Verbindung festgestellt werden. Daraufhin wurde die Reaktionslösung für fünf Stunden auf 40 °C erwärmt. Eine erneute ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte, dass zwar eine neue Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 8.3$ ppm (62%) gebildet wurde, jedoch zusätzlich trotz überschüssigem $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ eine Rückreaktion zum Ligand in seiner protonierten Form stattgefunden hatte, welcher anhand der chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -20.5$ ppm (37%) identifiziert wurde.

Aus dem Reaktionsgemisch konnten farblose Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert wurden. Dabei zeigt die Molekülstruktur im Festkörper, dass es sich um eine Verbindung des Typs $\text{K}[\text{Sr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ handelt. Über eine intermolekulare, agostische Wechselwirkung des Kaliumatoms zu einer Methylgruppe einer der beiden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Einheiten des nächsten Molekülfragments entsteht ein Koordinationspolymer, wobei jeweils eine Einheit als at-Komplex beschrieben werden kann. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 70 gezeigt.

Der at-Komplex $\text{K}[\text{Sr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ **73** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Strontiumatom ist verzerrt tetraedrisch von dem N,N' -Chelat-Liganden und den Stickstoffatomen der beiden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden koordiniert. Unter Berücksichtigung der agostischen Wechselwirkung zwischen dem Kaliumatom und einer benachbarten Methylgruppe des nächsten Molekülfragments, kann die Koordination um das Kaliumatom als trigonal-planar beschrieben werden.

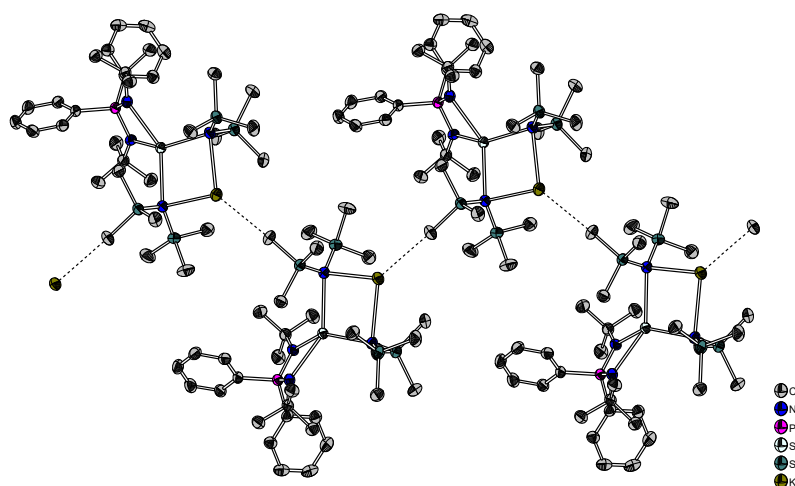


Abbildung 69: Ausschnitt aus dem Koordinationspolymer des at-Komplexes **73**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

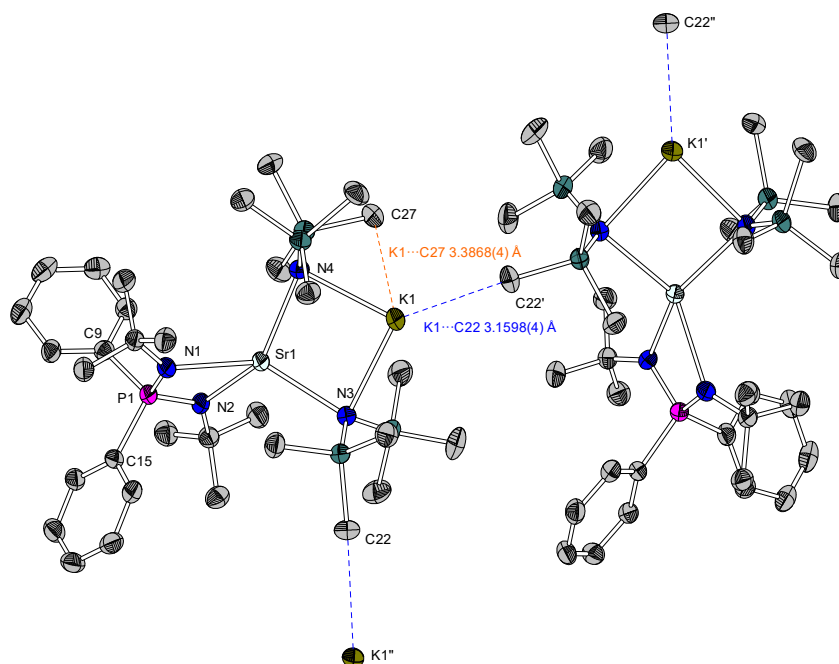


Abbildung 70: Molekülstruktur des at-Komplexes $[\text{KSr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_n$ **73**. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Sr1-N1 2.528(3), Sr1-N2 2.534(3), Sr1-N3 2.628(3), Sr1-N4 2.601(3), P1...Sr1 3.181(8), P1-N1 1.605(3), P1-N2 1.608(3), N3-K1 2.844(3), N4-K1 2.822(3), C27...K1 3.3868(4) Å, C22...K1 3.1598(4), H22A...K1 2.9494(7), H22B...K1 2.9670(7), H22C...K1 3.0224(7); N1-P1-N2 103.91(15), C9-P1-C15 105.67(15), N1-Sr1-N2 59.99(9), N2-Sr1-N3 112.18(8), N3-Sr1-N4 95.03(8), N1-Sr1-N4 111.91(8), N3-K1-N4 85.77(8).

Wie in der Literatur vielfach beschrieben, kann die Ausbildung von eindimensionalen Ketten beobachtet werden (Abbildung 69). Der Abstand des Kaliumatoms zum Kohlenstoffatom der Methylgruppe einer benachbarten Einheit beträgt 3.1598(4) Å (C22...K1) und liegt damit im literaturbekannten Bereich für intermolekulare agostische Wechselwirkungen (Abbildung 70), wie

zum Beispiel bei Seltenerdmetall-Komplexen mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ - oder $\text{N}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ -Liganden.^[232,402,403] Zudem wurden derartige Wechselwirkungen für Hauptgruppen- und Übergangselement-Komplexe diskutiert.^[363,404–406]

In der Molekülstruktur des hier gezeigten at-Komplexes **73** lässt sich zusätzliche eine intramolekulare Wechselwirkung des Kaliumatoms zu einer Methylgruppe mit einem Abstand von 3.3868(4) Å ($\text{C}27 \cdots \text{K}1$) beobachten. In der Literatur wurde von Wechselwirkungen zwischen einem Kaliumatom und zweier Methylgruppen einer SiMe_x -Einheit des gleichen Moleküls berichtet, wie zum Beispiel von EABORN *et al.* mit Abständen von 3.26(2) Å und 3.46(3) Å in der Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}]_n$.^[407]

HARDER *et al.* beobachteten bei der versuchten Darstellung eines heteroleptischen Calcium-Komplexes über die Salzmetatheseroute ebenfalls die Bildung eines at-Komplexes der Form $\text{K}[\{\text{DippN-MeC-NDipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Hier wurde allerdings eine agostische Wechselwirkung zum *para*-Kohlenstoffatom eines Dipp-Restes beobachtet, wobei der Abstand der wechselwirkenden Atome $\text{C} \cdots \text{K}$ 3.106(2) Å betrug.^[372]

Innerhalb der Molekülstruktur werden zwei viergliedrige Ringe ausgebildet, zum einen des Typs SrPN_2 , zum anderen des Typs KN_2Sr . Der N-P-N-Winkel beträgt 103.91(15)° und liegt im erwarteten Bereich für den chelatisierenden Diiminophosphinat-Liganden, wobei der Bisswinkel am Strontiumatom ($\text{N}1\text{-Sr}1\text{-N}2$) aufgrund der zusätzlichen Koordination zum Kaliumatom mit 59.99(9)° um 7° größer ist als in homoleptischen Strontium-Komplexen mit *N,N'*-Chelat-Liganden.^[390,398,399] Im Vergleich dazu ist der gegenüberliegenden $\text{N}3\text{-Sr}1\text{-N}4$ -Winkel mit 95.03(8)° wesentlich stumpfer. Die Orthogonalen der beiden PN_2 - und KN_2 -Ebenen stehen in einem Winkel von etwa 55° zueinander.

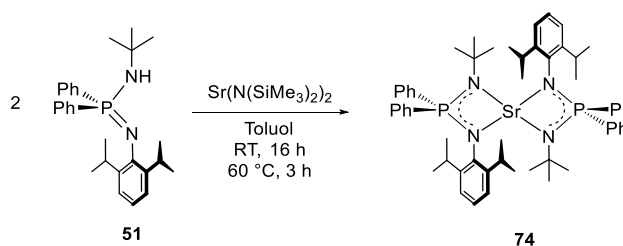
Werden die Sr-N-Bindungslängen miteinander verglichen, fällt auf, dass die Abstände zu den phosphorgebundenen Stickstoffatomen N1 und N2 aufgrund der Chelatisierung kürzer sind, als die Abstände zu den Stickstoffatomen der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden. Im Allgemeinen sind die Sr-N1/2-Bindungslängen aufgrund des Ionenradius von Strontium länger als in Komplexen der leichteren Homologen Calcium und Magnesium.^[322,400] Die Sr1-N3 und Sr1-N4-Bindungslängen sind vergleichbar mit Abständen, die von WESTERHAUSEN *et al.* im strukturell charakterisierten Dimer $[\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ ²⁷ gefunden wurden.^[408] Die Bindungslängen des Kaliumatoms zu den Stickstoffatomen der beiden $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden sind etwas länger als die entsprechenden Sr-N-Bindungen und mit 2.844(3) Å ($\text{N}3\text{-K}1$) und 2.822(3) Å ($\text{N}4\text{-K}1$) nahezu gleich lang. Dies wurde bei ähnlichen Verbindungen, bei denen das Kaliumatom ebenfalls viergliedrige Ringe des Typs MNKN ausbildet bereits beobachtet.^[409,410]

²⁷ $[\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$: Sr1-N' 2.65(1), Sr1-N'' 2.61(1) Å.

3.3.5.2 Darstellung eines homoleptischen Strontium-Diiminophosphinato-Komplexes

Die Darstellung des homoleptischen Strontium-Komplexes **74** mit dem sterisch anspruchsvolleren Aminoiminophosphoran $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** gelang über eine Amineliminierungsreaktion (Schema 98). Dafür wurden zwei Äquivalente des Aminoiminophosphorans mit einem Äquivalent $\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ in Toluol aufgenommen, wobei eine Reaktion bei Raumtemperatur eintrat. Über eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle wurde zunächst die Bildung zweier Spezies mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 10.8$ ppm (80%) und 13.0 ppm (20%) beobachtet. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch für weitere drei Stunden auf 60 °C erhitzt, wodurch die Spezies **74** selektiv erhalten wurde. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum wurde **74** mit *n*-Hexan extrahiert und mit einer Ausbeute von 75% als farbloser Feststoff erhalten.

Der homoleptische Strontium-Komplex **74** konnte über ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

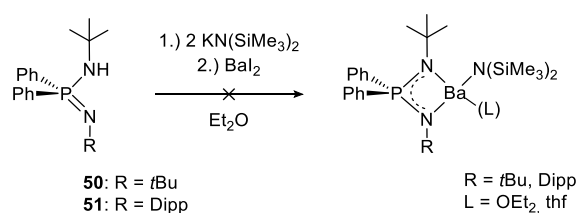


Schema 98: Darstellung des homoleptischen Strontium-Komplexes **74**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 10.8$ ppm detektiert. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß aufgrund der Symmetrie des Komplexes einen einfachen Signalsatz. Die *iso*-Propylgruppen von **74** werden als breites Signal über einen Verschiebungsbereich von $\delta_{\text{H}} = 0.71$ -1.01 ppm detektiert und das Septett der *CH*-Einheiten wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 3.44$ ppm mit einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz beobachtet. Im aromatischen Bereich zeigt das ^1H -NMR-Spektrum das charakteristische Signalset für die phenylgebundenen Protonen sowie ein Singulett für die *meta*- und *para*-gebundenen Protonen des Dipp-Restes bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 6.93$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann erneut die geringere Kopplungskonstante der Phosphor-Kohlenstoffkopplung der *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen beobachtet werden ($\delta_{\text{C}} = 138.0$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 88.9$ Hz), was auf eine Schwächung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung infolge der Komplexbildung hindeutet.

3.3.5.3 Versuch der Darstellung von heteroleptischen Barium-Diiminophosphinato-Komplexen

Im Folgenden wurde versucht, heteroleptische Barium-Komplexe über die etablierte Salzmetathesereaktion darzustellen (Schema 99). Es wurde untersucht, ob diese Syntheseführung ebenfalls zu einer Bildung von at-Komplexen, wie in Unterkapitel 3.3.5.1 beschrieben, führt. Dazu wurden die Aminoiminophosphorane **50** und **51** mit $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether oder THF aufgenommen und nach vollständiger Umsetzung zu den entsprechenden Kalium-Verbindungen wurde die Lösung zu festem Bariumiodid gegeben.



Schema 99: Versuch der Darstellung von heteroleptischen Barium-Komplexen.

Mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle konnte bei Raumtemperatur kein Umsatz beobachtet werden. Auch nach Erhitzen des jeweiligen Reaktionsgemischs wurde lediglich das Signal der entsprechenden Kalium-Verbindung detektiert und trotz Überschuss an $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ eine Rückreaktion zum Ligand in seiner protonierten Form beobachtet.

3.3.6 Exkurs: Heteroleptische Blei-Diiminophosphinato-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob der sterische Anspruch der Aminoiminophosphorane **50** und **51** ausreicht, um stabile zweiwertige Blei-Diiminophosphinato-Komplexe zu generieren.

Blei ist seit der Bronzezeit eines der vielseitigsten industriell genutzten Metalle. Es war nicht nur aufgrund seiner Verformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit eine Schlüsselkomponente in Metallrohren, sondern wurde auch beispielsweise als Additiv in Farben oder als Anti-Klopfmittel in Benzin eingesetzt. Aufgrund der toxischen Eigenschaften wurde der Einsatz als wichtiges Industriemetal in den letzten 40 Jahren auf sehr spezielle Anwendungen reduziert. Die gesundheitsschädigenden Auswirkungen sind heute dennoch zu spüren.^[411]

Die Komplexierung von $\text{Pb}(\text{II})$ stellt eine Herausforderung dar, die zum einen durch die Lichtempfindlichkeit und zum anderen durch die Tendenz der Bildung unlöslicher Verbindungen

erschwert wird. Dies ist vor allem durch unzureichenden sterischen Anspruch der Liganden bedingt. Zusätzlich führt die Neigung des Bleis redoxchemische Prozesse einzugehen zur Generierung von Blei(0), welches in Form eines schwarzen Niederschlags ausfällt. Deswegen besteht der Anspruch an potentielle Liganden darin, dass diese genügend sterischen Einfluss aufweisen, um eine Oligomerbildung zu vermeiden aber trotzdem derart flexibel ist, dass sie nah am Bleizentrum anliegen.

Nur wenige heteroleptische Blei-Komplexe mit einem terminalen Amido-Liganden wurden bislang in der Literatur beschrieben (Abbildung 71). Der β -Diketiminato-Komplex $[\text{Pb}\{\text{DippN-CHMe}_2\text{-NDipp}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (**A**) ist unter inerten Bedingungen stabil und weist eine terminale Amido-Gruppe auf.^[411] In einem weiteren heteroleptischen Blei-Komplex (**B**) wurde eine *P,N*-Chelatisierung des Zentralatoms beobachtet.^[412] Eine *C,N*-Chelatisierung weist ein Blei-Amido-Komplex (**C**) auf, der in jüngster Zeit als Präkursor zur Darstellung von stabilen Blei(II)-Boroxiden synthetisiert wurde.^[413]

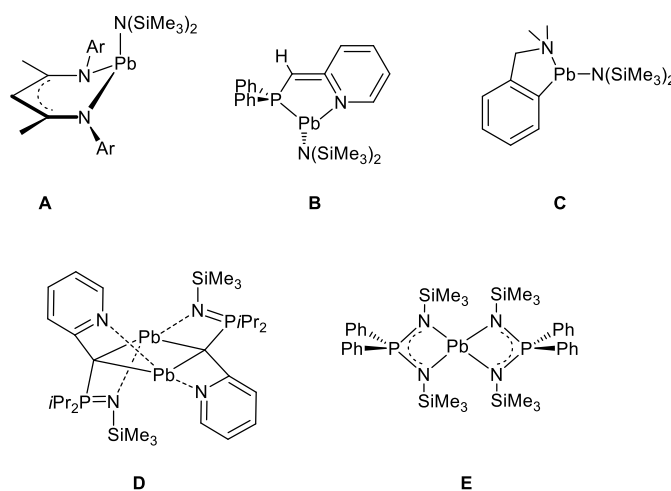
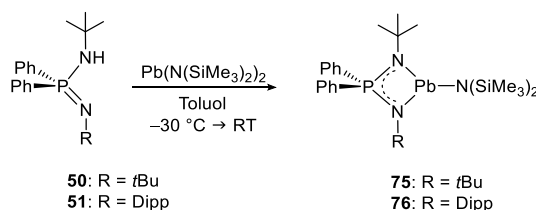


Abbildung 71: Literaturbekannte heteroleptische und dinukleare und homoleptische Blei-Verbindungen.^[411–417]

Des Weiteren wurde auch ein Dimetallacyclobutan (**D**) beschrieben.^[416,417] Bisher wurde nur ein Beispiel eines Blei-Diiminophosphinato-Komplexes in der Literatur diskutiert, wobei es sich um einen homoleptischen Komplex der Formel $[\text{Pb}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-NSiMe}_3\}_2]$ (**E**) handelt.^[418]

Die Blei-Diiminophosphinato-Komplexe **75** und **76** konnten über Amineliminierungsreaktionen erhalten werden (Schema 100). Hierbei war darauf zu achten, dass unter Lichtausschluss und bei tiefen Temperaturen gearbeitet wurde, da ansonsten die Bildung eines schwarzen Niederschlags zu beobachten war. Die Ausgangsverbindungen $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** beziehungsweise $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** und $\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ wurden zusammen in $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kaltem Toluol vorgelegt und über Nacht auf

Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden die Blei-Komplexe **75** und **76** bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus *n*Hexan kristallisiert und als gelbe Feststoffe erhalten. Mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse erfolgte die Charakterisierung. **75** wurde zudem elementaranalytisch charakterisiert.



Schema 100: Darstellung der heteroleptischen Blei-Diiminophosphinato-Komplexe **75** und **76**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden Signale in Form von Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 19.1$ (**75**) und 31.4 (**76**) ppm detektiert, wobei die Blei-Phosphor-Kopplung $^2J_{\text{PPb}} \approx 69\text{ Hz}$ beträgt.^[419,420] In den ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der SiMe_3 -Gruppen am weitesten tieffeldverschoben und werden als Singulets mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.59$ (**75**) und 0.49 ppm (**76**) beobachtet. Die entsprechenden Kohlenstoffsignale sind ebenfalls am weitesten ins Tieffeld verschoben und werden in den ^{13}C -NMR-Spektren bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 7.3$ (**75**) und 6.5 ppm (**76**) detektiert. Im Fall von **75** werden zwei Signalsätze für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen beobachtet, aber nur ein einfacher Signalsatz für das Ligandenrückgrat. Dies lässt eine nicht-planare Umgebung des Bleiatoms vermuten.^[411,421]

Molekülstrukturen von **75** und **76**

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden geeignete Einkristalle jeweils aus gesättigten *n*Hexan-Lösungen bei $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**75**) und bei Raumtemperatur (**76**) erhalten. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 72 gezeigt. **75** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, während **76** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit ebenfalls vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

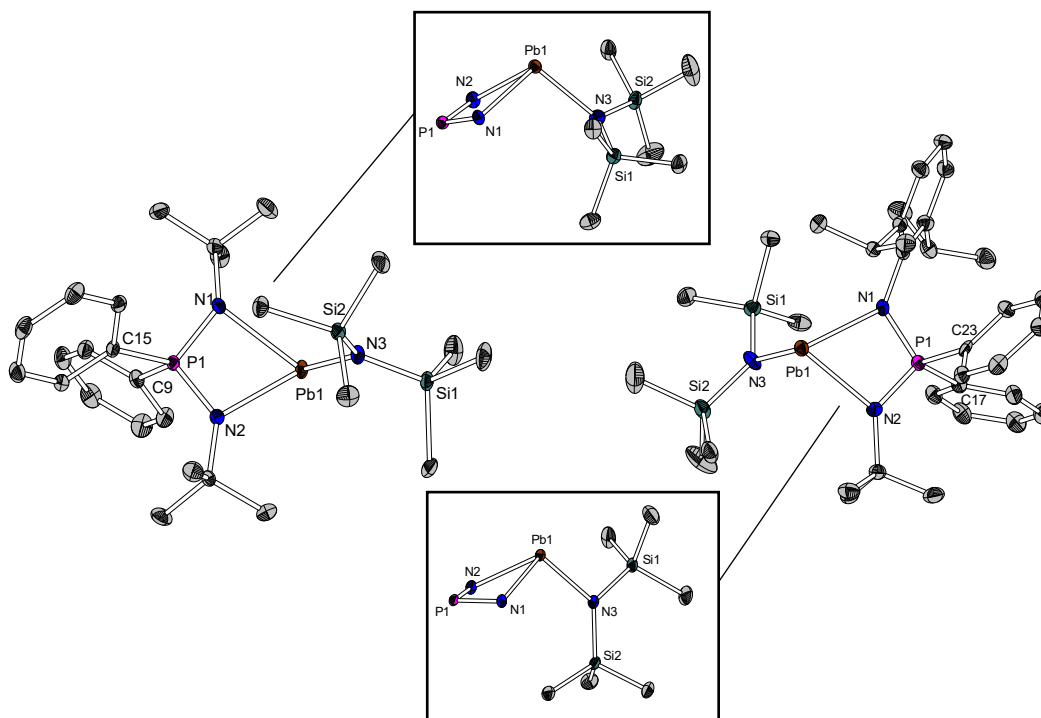


Abbildung 72: Links: Molekülstruktur von **75**. Rechts: Molekülstruktur von **76**. Mitte: Ausschnitt aus den Molekülstrukturen zur Verdeutlichung der trigonal-pyramidalen Koordination des Bleis und den Stickstoffatomen des Chelat- und Amido-Liganden. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /° für **75**: Pb1-N1 2.361(4), Pb1-N2 2.330(4), Pb1-N3 2.260(4), P1-N1 1.622(4), P1-N2 1.610(4), P1...Pb1 2.9808(11), N1-P1-N2 99.38(19), P1-N1-Pb1 95.08(16), P1-N2-Pb1 96.62(17), N1-Pb1-N2 63.37(12), N2-Pb1-N3 106.36(13), N1-Pb1-N3 108.47(12), C15-P1-C9 102.78(19), N1-P1-C15 114.06(19), N2-P1-C9 113.3(2); für **76**: Pb1-N1 2.412(5), Pb1-N2 2.359(5), Pb1-N3 2.256(5), P1-N1 1.622(6), P1-N2 1.606(5), P1...Pb1 3.0319(17), N2-P1-N1 101.8(3), N1-P1-Pb1 52.36(18), N2-P1-Pb1 50.40(19), N1-Pb1-N2 63.34(17), N2-Pb1-N3 106.83(19), N1-Pb1-N3 104.44(18), N2-P1-C17 111.4(3), N1-P1-C23 110.1(3), C23-P1-C17 103.5(3).

Der chelatisierende Charakter der Diiminophosphinat-Liganden resultiert jeweils in einem viergliedrigen, drachenförmigen PbPN₂-Ring. Unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Zentralatom kann eine verzerrte trigonal-pyramidale Umgebung beschrieben werden, was im Einklang mit dem VSEPR-Modell ist. Das freie Elektronenpaar nimmt die äquatoriale Position und die Stickstoffatome des Diiminophosphinat- und Amido-Liganden die Positionen auf der Grundfläche ein. Die N-P-N-Winkel betragen ungefähr 100°, während die Bisswinkel (N-Pb-N) mit ca. 63° wesentlich spitzer sind. Im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln im literaturbekannten Blei-Diiminophosphinato-Komplex [Pb{Me₃SiN-PPh₂-NSiMe₃}₂] (Abbildung 71, F) liegen diese im gleichen Bereich.^[418] Wird das zentrale Phosphoratom gegen Kohlenstoff substituiert ist, wird der Bisswinkel spitzer (ca. 56°).^[418] Stumpfer Bisswinkel (ca. 70°-100°) werden hingegen beobachtet, wenn das Bleiatom Teil eines fünfgliedrigen Ringsystems ist

(Abbildung 71, **B**).^[411,412] Bei **75** ragt das Bleiatom um 0.8154(3) Å aus der PN₂-Ebene heraus, während bei **76** das Bleiatom etwas mehr in der Ebene liegt (0.4298(3) Å).

Der N(SiMe₃)₂-Ligand von **76** steht mit 98° nahezu im rechten Winkel zur PbN₂-Ebene, während für **75** mit 102° ein stumpferer Winkel beobachtet wird. Die Phosphor-Stickstoff-Abstände sind annähernd gleich lang, wodurch eine Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment belegt wird. Im dinuklearen Diiminophosphinato-Komplex [Pb{Me₃SiN-PPh₂-NSiMe₃}₂] wurden hingegen alternierende Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen beobachtet, wodurch die Liganden in den Fall asymmetrisch an das Metallatom gebunden sind.^[418]

Die Pb1-N3-Abstände zum Stickstoffatom des N(SiMe₃)₂-Liganden sind mit 2.260(4) Å (**75**) und 2.256(5) Å (**76**) in beiden Molekülstrukturen annähernd gleich lang. Damit liegen die Werte in derselben Größenordnung wie sie für den Präkursor Pb(N(SiMe₃)₂)₂ mit 2.206 Å^[422] und vergleichbaren heteroleptischen Blei-Komplexen beobachtet wurde. Als Beispiele seien der von LAPPERT *et al.* synthetisierte β-Diketiminat-Komplex [Pb{DippN-CHMe₂-NDipp}N(SiMe₃)₂]^[411] mit einer Pb-N-Bindungslänge von 2.281(3) Å oder der von STALKE *et al.* erhaltene Blei-Komplex [Pb{Ph₂P-CH-Py}N(SiMe₃)₂]^[412] mit 2.2231(18) Å genannt (Abbildung 71, **A** und **B**).

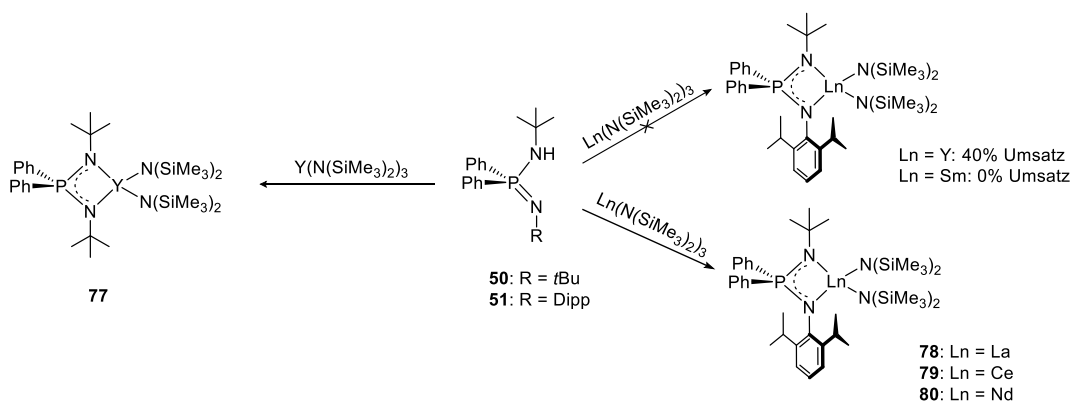
3.4 Neues zu Seltenerdmetall-Diiminophosphinato-Komplexen

3.4.1 Heteroleptische Diiminophosphinato-Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle

Heteroleptische Diiminophosphinato-Amido-Komplexe der Seltenerdmetalle basierend auf dem Aminoiminophosphoran **50** wurden erfolgreich in der eigenen Arbeitsgruppe von HANGALY synthetisiert.^[76] Über eine Aminelimierungsreaktion konnten Komplexe des Lanthans, Cers, Praseodyms, Neodyms und Samariums erhalten werden. Die Bis(trimethylsilyl)amide der Seltenerdmetalle des Typs Ln(N(SiMe₃)₂)₃ sind leicht zugängliche Verbindungen, die Isolierung und Aufreinigung erfolgt durch Sublimation.^[69,423] Die gute Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln erlaubt in der Regel eine homogene Reaktionsführung, da das entstandene Amin²⁸ und das Lösungsmittel im Feinvakuum abgedampft werden können.

In der hier vorliegenden Arbeit konnte, die von HANGALY vorgestellte Reihe um einen Yttrium-Komplex **77** erweitert werden. Außerdem wurde ergründet, ob das sterisch anspruchsvolle Aminoiminophosphoran H{NPN^{Dipp}} **51** ebenfalls in der Lage ist, heteroleptische amido-substituierte Diiminophosphinato-Komplexe der Seltenerdmetalle zu stabilisieren (Schema 101).

²⁸ Der Siedepunkt von HN(SiMe₃)₂ liegt bei 125 °C.



Schema 101: Übersicht untersuchter Darstellungen von heteroleptischen Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle.

Das Aminoiminophosphoran $H\{NPN^{tBu}\}$ **50** wurde mit einer äquimolaren Menge an $Y(N(SiMe_3)_2)_3$ in Toluol vorgelegt und die gewünschte Reaktion trat bei Raumtemperatur ein. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und anschließendem Trocknen im Feinvakuum wurde der Yttrium-Komplex **77** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 67% erhalten. Der Komplex **77** wurde über 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 6.8$ ppm detektiert, was im Vergleich zum Aminoiminophosphoran tieffeldverschoben ist. Aufgrund der Komplexierung wird Elektronendichte aus dem Ligandenrückgrat gezogen, was eine Entschirmung des Phosphorkerns zur Folge hat. Die Signale des Ligandenrückgrats und der $N(SiMe_3)_2$ -Liganden werden im 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum mit den erwarteten chemischen Verschiebungen detektiert und sind vergleichbar mit denen in dieser Arbeit beschriebenen Diiminophosphinato-Komplexen, als auch der Seltenerdmetall-Komplexe von HANGALY.^[76]

Die Darstellung der Seltenerdmetall-Komplexe auf Basis des Liganden **51** wurde in analoger Weise durchgeführt, indem das Aminoiminophosphoran mit einer äquimolaren Menge an $Ln(N(SiMe_3)_2)_3$ ($Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm$) in Toluol vorgelegt wurde. Zur vollständigen Umsetzung war es notwendig die Reaktionslösungen zu erhitzen. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 14 aufgelistet und werden im Folgenden im Detail diskutiert. Zur Aufreinigung wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und die erhaltenen Feststoffe im Feinvakuum getrocknet.

Tabelle 14: Übersicht der Reaktionsbedingungen der Amineliminierungsreaktionen sowie der Umsatz der 1:1-Reaktion., der anhand des Integralverhältnisses im ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelt wurde (101.3 MHz, 300 K, Toluol).

Verbindung	Zentralatom	Temperatur	Zeit /d	Umsatz / %
77	Yttrium	80 °C	14	40
78	Lanthan	60 °C	3	100
79	Cer	80 °C	21	100
80	Neodym	80 °C	8	100
-	Samarium	80 °C	21	0

3.4.1.1 Versuch der Darstellung eines Yttrium- und Samarium-Diiminophosphinato-Komplexes

Bei dem Versuch einen Yttrium-Komplex zu generieren (Schema 101), konnte in einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein Signal einer neuen Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 8.4$ ppm beobachtet werden. Allerdings führte eine Reaktionszeitverlängerung auf 14 Tage bei einer Temperatur von 80 °C nur zu einem 40%igen Umsatz, was anhand des Integralverhältnisses im ^{31}P -NMR-Spektrum festgestellt wurde. Eine Isolierung aufgrund der sehr guten Löslichkeit, bedingt durch die $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden und Charakterisierung der erhaltenen Verbindung war nicht möglich.

Bei dem Versuch der Darstellung eines Samarium-Komplexes konnte nach sieben Tagen Reaktionszeit bei einer Temperatur von 80 °C mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle kein Umsatz festgestellt werden. Auch nach weiteren 14 Tagen Reaktionszeit kam es zu keiner Reaktion.

Wird der Ionenradius der dreiwertigen Seltenerdmetalle betrachtet, handelt es sich bei Yttrium und Samarium um vergleichsweise kleine Seltenerdmetallionen, die neben den sterisch anspruchsvollen $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden keinen zusätzlichen Diiminophosphinat-Liganden in die Koordinationssphäre aufnehmen können. Zum anderen kommt ein elektronischer Effekt zum Tragen, da die Ln-N-Bindungen der kleineren Seltenerdmetalle einen höheren kovalenten Anteil aufweisen, als die der größeren Seltenerdmetallionen und somit die $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden eine geringere Basizität gegenüber dem Aminoiminophosphoran zeigen.

3.4.1.2 Darstellung des Cer-Diiminophosphinato-Komplexes 79

Bei der Darstellung des Cer-Komplexes **79** konnte nach 21 Tagen bei einer Temperatur von 80 °C eine vollständige Reaktion beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 44.1$ ppm beobachtet, welches somit in einem ähnlichen Verschiebungsbereich liegt ($\delta_{\text{P}} = 42.2$ ppm), wie das Signal der von HANGALY synthetisierten

Verbindung $[\text{Ce}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$.^[76] Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in Benzol- d_6 gemessen und zeigte neben den für das Produkt erwarteten Signalen Verunreinigungen durch das Nebenprodukt $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. Aus dem Reaktionsgemisch wurden geeignete Einkristalle für eine röntgenkristallographische Untersuchung erhalten, wobei es sich um das eingesetzte $\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ handelte. Dies lässt darauf schließen, dass es durch Restspuren $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Rückreaktion zum freien Aminoiminophosphoran kommt, was wiederum im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein zusätzliches Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -17.4$ ppm bestätigt wurde. Bei einer erneuten Umsetzung gelang es nicht, das Nebenprodukt $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei erhöhten Temperaturen im Feinvakuum derart zu entfernen, dass eine Rückreaktion vermieden wurde.

3.4.1.3 Darstellung des Lanthan- und Neodym-Diiminophosphinato-Komplexes **78** und **80**

Die 1:1-Reaktion mit dem Lanthan- und dem Neodym-Amid-Präkursor führten zu vollständigen Umsetzungen, wobei der Lanthan-Komplex **78** nach drei Tagen bei 60 °C und der Neodym-Komplex **80** nach acht Tagen bei 80 °C erhalten wurde. Die Verbindungen **78** und **80** sind sehr luft- und hydrolyseempfindlich, der isolierte Feststoff von **78** ist farblos, während für **80** ein türkiser Feststoff erhalten wird. **78** wurde mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert, während **80** aufgrund des paramagnetischen Charakters lediglich mittels ^{31}P -NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert wurde.

Tabelle 15: Vergleich der chemischen Verschiebungen der auf den Aminoiminophosphoranen **50** und **51** basierenden Komplexe in den ^{31}P -NMR-Spektren.

Verbindung	Zentralatom	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$ $\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$	$\delta_{\text{P}} / \text{ppm}$ $\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$
77	Yttrium	8.4 ^a	6.8 ^b
78	Lanthan	20.8 ^b	15.3 ^c
79	Cer	44.1 ^b	42.2 ^c
80	Neodym	-156.8 ^b	-188.2 ^c

^a (101.3 MHz, 300 K, Toluol); ^b (101.3 MHz, 300 K, Benzol- d_6); ^c Werte wurden aus der Dissertation von HANGALY entnommen (121.5 MHz, 300 K, Benzol- d_6).^[76]

Wie bereits bei dem Komplex $[\text{Nd}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ ^[76] beobachtet wurde (Tabelle 15), verschiebt sich das Signal des Neodym-Komplexes **80** im ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 weit ins Hochfeld und wird mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -156.8$ ppm detektiert. Hingegen verschiebt sich das Signal des Lanthan-Komplexes **78** (in Benzol- d_6) in analoger Weise zu $[\text{La}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (Tabelle 15) ins Tieffeld und wird mit einer chemischen

Verschiebung von $\delta_P = 20.8$ ppm detektiert. Im direkten Vergleich zu den entsprechenden Komplexen die auf **50** basieren, sind die Phosphor-Resonanzen tieffeldverschoben.

Das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **78** zeigt aufgrund der Symmetrie des Komplexes die charakteristischen Signale des Diiminophosphinat-Liganden und dem Signal der $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen als einfachen Signalsatz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Signale der Trimethylsilylgruppen, der Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen sowie der entsprechenden Kohlenstoffatomen der CH-Einheiten in Form von Singulets detektiert. Sowohl das Signal der *tert*-Butylgruppe wird mit einer charakteristischen Verschiebung von $\delta_C = 35.8$ ppm und einer Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, als auch alle weiteren Signale werden aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Form von Dubletts detektiert. Erwähnenswert ist, dass bei dem Seltenerdmetall-Komplex analog zu den in Abschnitt 3.2 und 3.3 diskutierten Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexen eine Kopplungskonstante von $^5J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz des *para*-Kohlenstoffatoms des substituierten Dipp-Rings aufgrund des konjugierten Systems beobachtet werden kann.

3.4.2 Diiminophosphinato-Alkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle

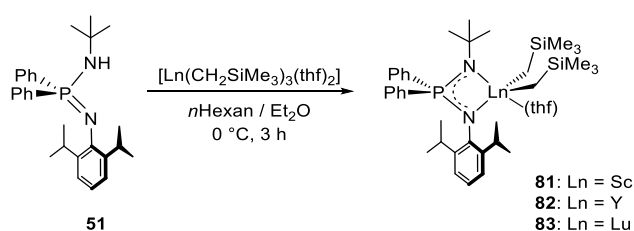
Wie in der Einleitung beschrieben konnten in der Arbeit von HANGALY eine Reihe von Diiminophosphinato-Alkyl-Komplexen auf Basis von **50** dargestellt werden.^[344] Auch von CUI *et al.* wurde über eine Vielzahl von Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexen berichtet, wobei das Ligandenrückgrat ausschließlich *N,N'*-arylsubstituiert war (s. Einleitung, Abbildung 48).^[45,141,424] Die Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexe auf Basis von $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **50** wurden bisher nur am Rande in einem Patent erwähnt.^[222]

Die etablierteste Route zur Darstellung von Verbindungen des Typs $[\text{Ln}\{\text{NPN}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$ ist die Alkaneliminierungsreaktion, ausgehend von trialkylsubstituierten Präkursoren des Typs $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_n]$.^[39,40,71] Im Allgemeinen handelt es sich dabei um thermisch instabile Verbindungen, wobei die Scandium-, Lutetium-, Yttrium- und Ytterbium-Präkursoren am besten handhabbar sind.^[425–427] Dies liegt darin begründet, dass mit zunehmendem Ionenradius, die Ln-C-Bindung polarer und basischer wird.²⁹ Nichtsdestotrotz war es Forschergruppen möglich Trialkyl-Verbindungen von Samarium, Terbium, Erbium und Thulium zu isolieren.^[426,427]

²⁹ Die Zersetzung wurde sowohl in Lösung als auch in Substanz beobachtet.

3.4.2.1 Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexe des Scandiums **81**, Yttriums **82** und Lutetiums **83**

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexe des Scandiums **81**, Yttriums **82** und Lutetiums **83** zu synthetisieren und zu charakterisieren. Der synthetische Zugang über die Alkaneliminierungsreaktion wurde bei 0 °C durchgeführt, um eine Zersetzung des Präkursors zu vermeiden. Aufgrund dessen wurde eine vorgekühlte Lösung des entsprechenden Präkursors in *n*Hexan und zu einer ebenfalls gekühlten etherischen Lösung des Aminoiminophosphorans **51** getropft. Nach drei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C waren die Reaktionen beendet, was mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle bestätigt wurde (Schema 102).



Schema 102: Reaktionsgleichung zur Synthese der Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexe **81**, **82** und **83**.

Auch die Aufreinigung erfolgte bei tiefen Temperaturen von 0 °C, wobei alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt und der jeweilige Rückstand aus *n*Hexan bei –24 °C kristallisiert wurde. Die Dialkyl-Komplexe **81-83** wurden als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 46 bis 54% erhalten und mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, ^{31}P -NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Einkristalle von **81** wurden außerdem mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

In den ^{31}P -NMR-Spektren wird je ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 22.9$ (**81**), 21.1 (**82**) und 21.2 (**83**) ppm detektiert, wobei der Trend nicht mit der Größe des Ionenradius des Seltenerdmetalls korreliert. In den ^1H -NMR-Spektren werden die Signale der Methylenheiten (CH_2SiMe_3) als Singulett mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.31$ (**81**) und -0.31 (**82**) ppm mit einem Integral von vier detektiert. Die Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen von **81** ist auf die höhere LEWIS-Acidität des Scandiumatoms zurückzuführen.^[45,141,424] Im Fall des Yttrium-Komplexes **82** wird ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -0.12$ ppm und aufgrund der Wasserstoff-Yttrium-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{HY}} = 6.6$ Hz detektiert, wobei von HANGALY eine geringere Kopplung von $^2J_{\text{HY}} = 3.0$ Hz für $[\text{Y}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ beobachtet wurde, was auf eine stärkere Wechselwirkung der Methylenprotonen mit dem Yttriumatom im Fall von **82** hinweist.

In allen Komplexen koordiniert jeweils ein Molekül THF an das jeweilige Seltenerdmetall. Die *iso*-Propylgruppen des Dipp-Substituenten des Scandium-Komplexes **81** zeigen zwei Signale für die vier Methylgruppen mit einem Integralverhältnis von 1:3 mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.67$ ppm (9H) und 1.19-1.27 ppm³⁰. Durch den geringen Ionenradius und die dadurch eingeschränkte Koordinationssphäre in Kombination mit einem starren Ligandengerüst, ist die Rotation des Dipp-Substituenten derart gehindert, dass eine Methylgruppe eine unterschiedliche chemische Umgebung aufweist. Einen solchen Effekt beobachteten auch Cui *et al.* bei dem Scandium-Komplex $[\text{Sc}\{\text{EtC}_6\text{H}_4\text{N-PPh}_2\text{-NDipp}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$,^[45] welcher ebenfalls ein unsymmetrisches Diiminophosphinat-Ligandengerüst aufweist. Im Gegensatz dazu werden bei den Komplexen **82** und **83** zwei breite Signale für je zwei Methylgruppen detektiert. Andere Auffälligkeiten in den ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden nicht beobachtet. In den ¹³C-NMR-Spektren werden die Signale der Kohlenstoffatome der Methyleneneinheit mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 40.1$ (**81**), 34.8 (**82**) und 41.6 (**83**) ppm detektiert. Hier wird wiederum für den Yttrium-Komplex **82** eine Kopplungskonstante aufgrund der Kohlenstoff-Yttrium-Kopplung von $^1J_{\text{CY}} = 40.1$ Hz beobachtet, was in literaturbekannten Yttrium-Komplexen,^[45,141] wie beispielsweise $[\text{Y}\{\text{RN-PPh}_2\text{-NR}'\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ (R = *t*Bu,^[76] Dipp)^[424] ebenfalls beobachtet wurde.

Molekülstruktur von **81**

Geeignete Einkristalle von **81** konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei -24 °C erhalten werden und die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 73 gezeigt. Der Scandium-Komplex **81** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Der Diiminophosphinat-Ligand chelatisiert das Scandiumatom über eine *N,N'*-Koordination, wodurch die Koordinationsgeometrie des Scandiumatoms als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann. Das Sauerstoffatom des koordinierenden THF-Moleküls und das Stickstoffatom N1 besetzen die apikalen Positionen und die Kohlenstoffatome der Alkyl-Liganden und das zweite Stickstoffatom N2 die äquatorialen Positionen.

³⁰ Es handelt sich um ein Multiplett, da das Signal der Methylgruppe von dem des THF-Moleküls überlagert wird.

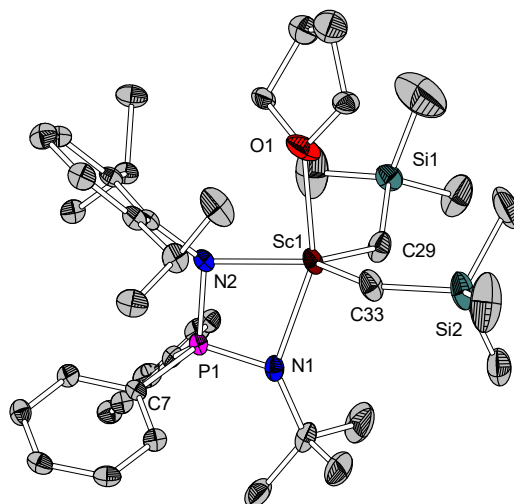


Abbildung 73: Molekülstruktur von **81**. Ein fehlgeordnetes THF-Molekül, eine fehlgeordnete Trimethylsilylmethyl-Einheit und die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /°: Sc1-N1 2.2092(18), Sc1-N2 2.2118(17), P1-N1 1.6031(17), P1-N2 1.6240(17), Sc1-C29 2.339(8), C33-Sc1 2.245(2), Sc1-O1 2.233(2), N1-P1-N2 100.31(9), N1-Sc1-N2 68.17(6), P1-N1-Sc1 95.96(9), P1-N2-Sc1 95.25(8), C7-P1-C1 104.46(9), C29-Sc1-C33 113.8(2).

Der Bisswinkel (N1-Sc1-N2) des Diiminophosphinat-Liganden ist mit 68.17(6)° sehr spitz, während der gegenüberliegende N-P-N-Winkel aufgrund von sterischen Wechselwirkung stumpf ist (N1-P1-N2 100.31(9)°). Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie für Diiminophosphinato-Komplexe des Scandiums beschrieben wurden, wobei die Werte geringfügig variieren, je nachdem welche *N*-Substituenten das Ligandenrückgrat aufweist.^[141,424]

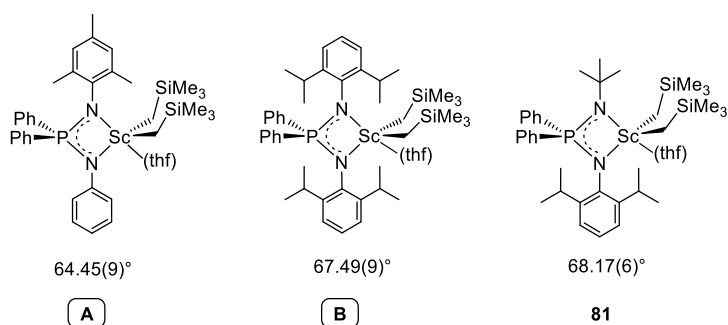


Abbildung 74: Vergleich der Bisswinkel der analogen literaturbekannten Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexe des Scandiums mit dem im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Komplex **81**.^[141,424]

So wird bei $[\text{Sc}\{\text{MesN-PPh}_2\text{-NPh}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ^[141] ein kleinerer Bisswinkel von 64.56(9)°, welcher sich bei $[\text{Sc}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NDipp}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ ^[424] mit 67.49(9) dem von **81** annähert (Abbildung 74, **A** und **B**). Der Komplex **81** ist somit erst der dritte strukturell charakterisierte Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplex des Scandiums. Isostrukturelle Verbindungen anderer

Seltenerdmetalle wurden bereits vielfach in der Literatur diskutiert.^[45,141,424,428] Es wurde gezeigt, dass sich der erwartete Trend einstellt, dass sich die Bisswinkel mit größer werdendem Ionenradius der Seltenerdmetalle verkleinern.

Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen sind mit 1.6031(17) und 1.6240(17) Å annähernd gleich lang, wodurch die Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-System belegt wird. Das Scandiumatom ragt lediglich zu 0.1835(5) Å aus der PN₂-Ebene heraus. Die Scandium-Stickstoff-Bindungen sind mit 2.2092(18) und 2.2118(17) Å wiederum annähernd gleich lang, wobei die Abstände im vergleichbaren Komplex [Sc{PhN-PPh₂-NMe₃}(CH₂SiMe₃)₂(thf)] mit 2.189 Å (Ø) etwas kürzer sind. Beim Vergleich mit den entsprechenden Komplexen des Yttriums [Y{PhN-PPh₂-NMe₃}(CH₂SiMe₃)₂(thf)] und Lutetiums [Lu{PhN-PPh₂-NMe₃}(CH₂SiMe₃)₂(thf)] kann der erwartete Trend beobachtet werden, dass mit größer werdendem Ionenradius³¹ die Ln-N-Bindung³² verlängert wird.^[4,141] Die Scandium-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen mit einem Durchschnittswert von 2.29 Å im erwarteten Bereich für Seltenerdmetall-Alkyl-Verbindungen.^[193,194]

3.4.2.2 Versuch der Darstellung eines Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexes des Cers

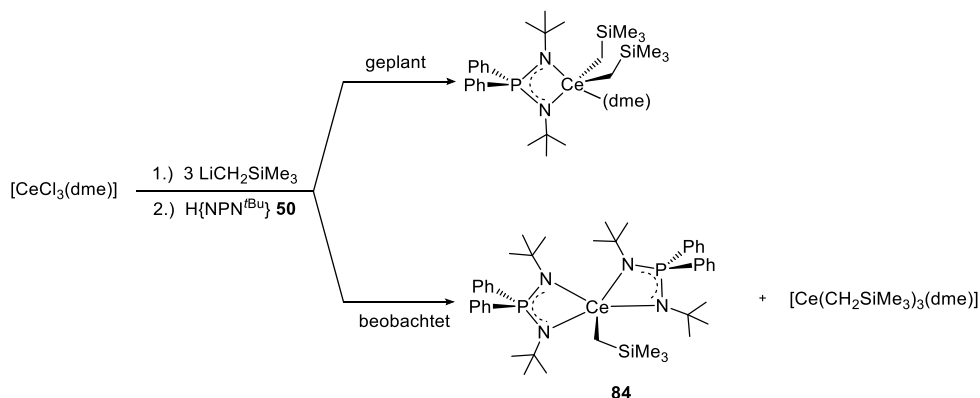
Mit einer Häufigkeit von ungefähr 66 ppm in der Erdkruste ist Cer das am meisten vorkommende Lanthanoid der Erde. CeO₂ findet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel als Bestandteil von Glaspolituren, in Keramiken, in selbstreinigenden Öfen und die Verwendung als Bestandteil von Redox-Katalysatoren wurde mittlerweile umfassend untersucht.^[429–431] Bei den hier verwendeten Cer-Verbindungen handelt es sich um sehr oxophile und temperaturempfindliche Verbindungen, weswegen sich im Vergleich zu den oben beschriebenen Alkyl-Verbindungen die Handhabung als schwierig erwies. So war vor allem darauf zu achten, dass die Komplex-Synthese, als auch die Aufreinigung bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wurde.

Die etablierte Methode der Darstellung von Diiminophosphinato-Dialkyl-Komplexen ausgehend von den Trialkyl-Präkursoren der Seltenerdmetalle (3.4.2.1) konnte im Fall des Cers nicht realisiert werden, da eine Isolierung von [Ce(CH₂SiMe₃)₃(dme)] nicht möglich war. Deswegen wurde die Syntheseführung derart abgewandelt, dass zunächst der Trialkyl-Präkursor *in situ* dargestellt und anschließend das Aminoiminophosphoran hinzugegeben wurde (Schema 103, oben). Dementsprechend wurde [CeCl₃(dme)] in *n*Hexan suspendiert und drei Äquivalente einer Lösung von LiCH₂SiMe₃ in *n*Hexan bei 0°C zugetropft, wobei sich die überstehende Lösung umgehend gelb färbte. Nach 30 Minuten wurde eine Verfärbung zu orange beobachtet, was auf eine

³¹ Ionenradien für die Koordinationszahl sechs: Sc 74.5 pm, Lu 86.1 pm, Y 90.0 pm.

³² [Lu{PhN-PPh₂-NMe₃}(CH₂SiMe₃)₂(thf)]: Ø_{Ln-N} = 2.299 Å, [Y{PhN-PPh₂-NMe₃}(CH₂SiMe₃)₂(thf)]: Ø_{Ln-N} = 2.342 Å.

Zersetzung hindeutete, die HANGALY bei Reaktionen mit *in situ*-Darstellungen der Trialkyle des Samariums und Neodyms ebenfalls beobachten konnte^[76] und in der thermischen Instabilität des Trialkyl-Präkursors begründet liegt. Daraufhin wurde zügig das Aminoiminophosphoran **50** hinzugetropft.

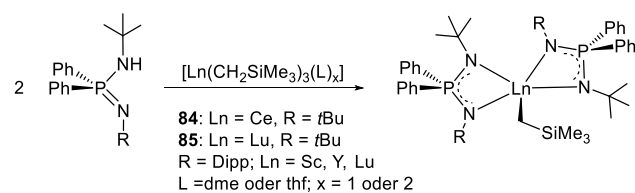


Schema 103: Geplante Syntheseroute zur Darstellung eines Cer-Dialkyl-Komplexes und beobachtetes Ergebnis.

Nach zwei Stunden Reaktionszeit zeigte eine ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 70.4$ ppm. Da das Signal des Edukts nicht detektiert wurde, konnte auf eine selektive Umsetzung geschlossen werden. In der Kälte wurde gebildetes Lithiumchlorid abfiltriert und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum entfernt. Geeignete gelbfarbene Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei -24 °C erhalten. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass es sich dabei um den Cer-Monoalkyl-Komplex **84** handelt (Schema 103, unten), wobei die Diskussion der Molekülstruktur (Abbildung 77) in Unterkapitel 3.4.2.5 erfolgt. Daraus lässt sich schließen, dass die thermodynamische Senke bei der Bildung des Cer-Monoalkyl-Komplexes liegt, welcher mit nicht abreagiertem $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{dme})]$ verunreinigt war. Einen Hinweis darauf ergab sich aus der Elementaranalyse, welche einen um zehn Prozent abweichenden Kohlenstoffwert zeigte. Daher muss angenommen werden, dass der geringe elektronische und sterische Anspruch des Diiminophosphinat-Liganden nicht ausreicht um Cer(III) in einer Koordinationszahl von vier zu stabilisieren, sondern eine Stabilisierung in diesem Fall über einen zweiten Chelat-Liganden erfolgt.

3.4.2.3 Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexe

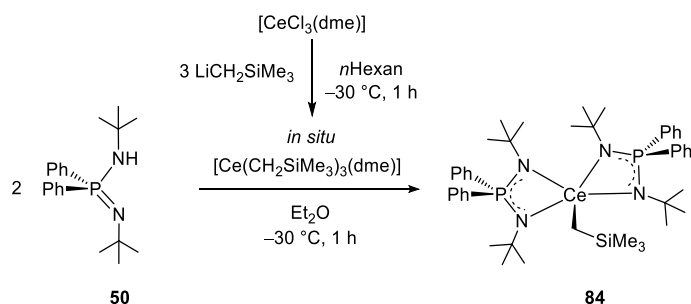
Im Folgenden wurde die gezielte Darstellung des in Unterkapitel 3.4.2.2 als Nebenprodukt erhaltenen Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplex des Cers **84** und im Zuge dessen, zusätzlich die Darstellung des analogen Lutetium-Komplexes **85** untersucht. Des Weiteren wurde die Fragestellung bearbeitet, ob Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexe auf Basis des sterisch anspruchsvolleren Aminoiminophosphorans **51** synthetisierbar sind (Schema 104).



Schema 104: Geplante Darstellung von Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexen.

Darstellung des Cer(III)-Monoalkyl-Komplexes **84**

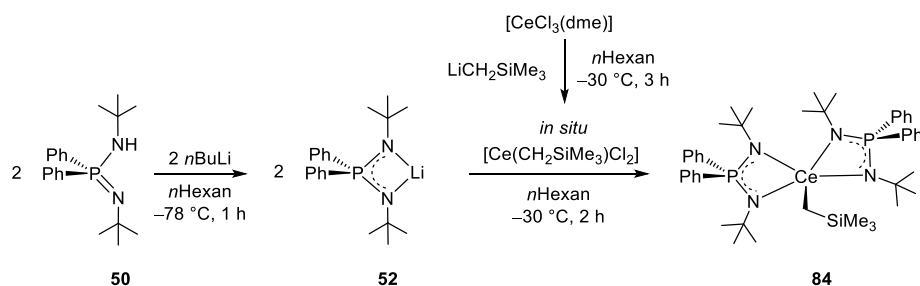
Bei der gezielten Darstellung des Cer-Komplexes wurde erneut auf die Isolierung des Trialkyl-Präkursors $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{dme})]$ verzichtet. Dieser wurde in leicht abgewandelter Weise, wie in Unterkapitel 3.4.2.2 beschrieben, *in situ* dargestellt, wobei die Reaktionstemperatur auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt wurde, um mögliche Zersetzungsreaktionen bei der Bildung des Cer-Präkursors auszuschließen. Die Zugabe von zwei Äquivalenten des Aminoiminophosphorans **50** erfolgte in Diethylether, um eine Abtrennung des ausgefallenen Lithiumchlorids zu gewährleisten. Aufgrund der tiefen Temperaturen wurden die jeweiligen Reaktionszeiten auf das Doppelte verlängert.



Schema 105: Darstellung des Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexes des Cers **84** mit *in situ*-Darstellung des Trialkyl-Cer-Präkursors.

In einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle wurde neben dem, aufgrund von Paramagnetismus, verbreiterten ($\delta_{\text{P}} = 70.4\text{ ppm}$), ein scharfes Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 12.1\text{ ppm}$ detektiert, welches $[\text{Li}\{t\text{BuN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}]$ **52** zugeordnet werden kann (siehe Unterkapitel 3.2.1). Die Reaktionszeit reichte nicht zum vollständigen Umsatz von drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ aus, so dass dieses in einer Nebenreaktion mit dem Aminoiminophosphoran zur lithiierten Verbindung **52** reagierte, was eine Isolierung des reinen Cer-Komplexes **84** verhinderte. Längere Reaktionszeiten der *in situ*-Darstellung von $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{dme})]$ von beispielsweise fünf Stunden bei tieferen Temperaturen ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) führten stets zur Zersetzung des Cer-Präkursors.

Um die unerwünschte Bildung des Nebenproduktes **52** zu umgehen, wurde dieses über die bereits in dieser Arbeit beschriebene Umsetzung (siehe Unterkapitel 3.2.1) *in situ* dargestellt und mit dem ebenfalls *in situ* erzeugten $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}_2]$ umgesetzt, um über eine Salzmetathesereaktion zum gewünschten Cer-Komplex **84** zu gelangen (Schema 106).



Schema 106: Darstellung des Cer-Monoalkyl-Komplexes **84** ausgehend von der *in situ* dargestellten Lithium-Verbindung **52** und $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}_2]$.

Die ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle zeigte neben dem Produkt **84** erneut eine nicht identifizierte Verunreinigung. Dabei handelt es sich nicht um die Lithium-Verbindung **52**, da das Signal der Verunreinigung im ^{31}P -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 1.4$ ppm beobachtet wird. Aus dem Reaktionsgemisch konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Ce}\{\text{tBuN-PPH}_2\text{-NtBu}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{dme})]$ **84a**, wobei es sich um einen at-Komplex handelt. Dieser ist in Abbildung 75 gezeigt.

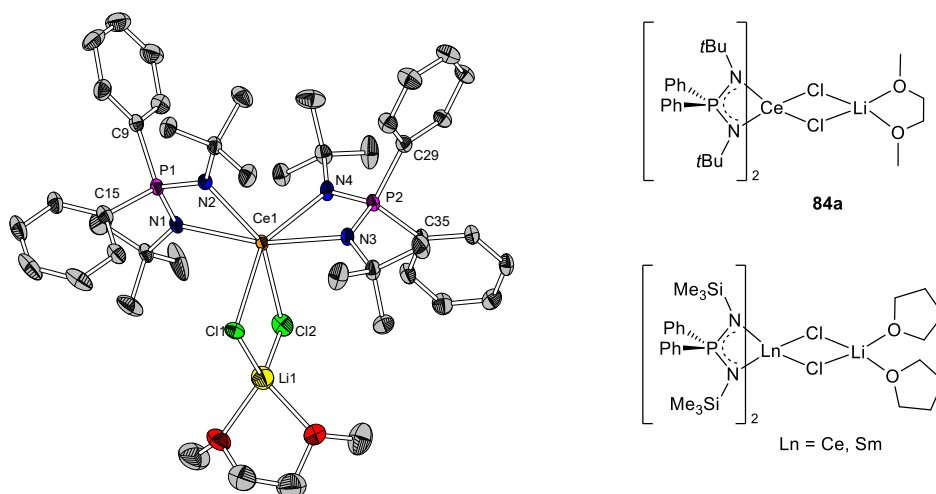


Abbildung 75: Links: Molekülstruktur von $[\text{Ce}\{\text{tBuN-PPH}_2\text{-NtBu}\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{dme})]$ **84a**. Rechts: Strukturformel von **84a** im Vergleich mit einem literaturbekannten at-Komplex.^[340] Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Es werden keine Bindungslängen und -winkel angegeben, da die Struktur in einem Verhältnis von 63:37 fehlgeordnet vorliegt, wobei eine CH_2SiMe_3 -Einheit unter der $(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{dme})$ -Einheit lokalisiert ist, was zu einer geringen Güte des Datensatzes führt.

In der Molekülstruktur von **84a** wird das Zentralatom von vier Stickstoffatomen der Diiminophosphinat-Liganden und zwei Chloratomen koordiniert, wodurch eine formale Koordinationszahl von sechs erreicht wird. Das Lithiumatom wird ebenfalls von den beiden Chloratomen sowie den beiden Sauerstoffatomen der koordinierenden DME-Einheit umgeben und besitzt somit eine Koordinationszahl von vier.

Das Phänomen der Bildung solcher at-Komplexe, bei denen Alkalimetallhalogenide in das Produkt eingebaut werden, ist in der Organolanthanoidchemie weit verbreitet^[13,432–435] und lässt sich auf die ausgeprägte Tendenz von Ln^{3+} -Ionen zurückführen hohe Koordinationszahlen anzunehmen, um sowohl sterisch als auch elektronisch abgesättigt zu sein. So beschrieben EDELMANN *et al.* einen at-Komplexe der Struktur $[\text{Ce}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NSiMe}_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ ^[340] sowie die analoge Verbindung $[\text{Sm}\{\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-NSiMe}_3\}_2(\mu\text{-I})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ ^[338] (Abbildung 75).

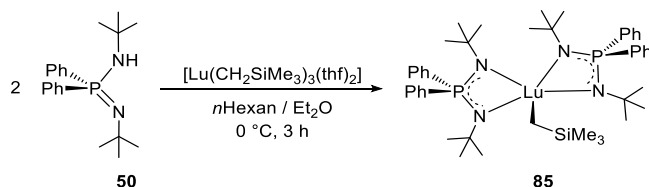
Es gelang nicht, die Reaktionsbedingungen derart zu variieren, dass eine selektive Reaktion zum gewünschten Cer-Komplex **84** erreicht wurde. Unter Berücksichtigung der lediglich geringen Verunreinigung wurde **84** mittels ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = 73.4$ ppm für **84** detektiert. Im ^1H -NMR-Spektrum weisen die *tert*-Butylgruppen ein breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = -8.74$ ppm auf, welches somit im Vergleich zu den analogen paramagnetischen Neodym- und Samarium-Komplexen ($\delta_{\text{H}} = -7.19, -2.68$ ppm)^[76] weiter ins Hochfeld verschoben ist. Für die SiMe_3 -Gruppe wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 1.19$ ppm detektiert, welches zwischen dem Samarium- und Neodym-Komplex ($\delta_{\text{H}} = 1.53, -4.34$ ppm)^[76] eingeordnet werden kann. Die Resonanz der Methyleinheit wird mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 8.25$ ppm detektiert, welche erneut hochfeldverschoben zu dem analogen Samarium-Komplex mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 15.98$ ppm vorliegt.^[76] Die Signale der Phenylgruppen liegen tieffeldverschoben vor, wobei das Signal der *ortho*-Protonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 21.46$ ppm am weitesten im Tieffeld detektiert wird. Die deutlichen Tief- bzw. Hochfeldverschiebungen lassen sich auf unterschiedliche Entfernungen der Protonen zum paramagnetischen Zentrum zurückführen. Da die Beeinflussung der Protonenresonanz zu $(3 \cos^2 \theta - 1)/r^3$ proportional ist,³³ zeigen schon geringe Abstandsunterschiede große Änderungen in der chemischen Verschiebung. Je näher sich die Protonen am paramagnetischen Zentrum befinden, desto größer ist die Auswirkung auf die chemische Verschiebung, wobei deren Richtung vom Winkel θ abhängt.^[436]

³³ $(3 \cos^2 \theta - 1) = \text{winkelabhängiger Faktor bedingt die Verschiebung zu höherem als auch tieferem Feld; } r = \text{Abstand des NMR-aktiven Kerns zum paramagnetischen Zentrum.}$

Darstellung des Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexes des Lutetiums **85**

Im Folgenden wurde die Darstellung des Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexes des Lutetiums **85** untersucht. Da es sich bei dem Trialkyl-Lutetium-Präkursor um eine einfach herstellbare und vergleichsweise gut handhabbare Verbindung handelt, wurde auf die etablierte Alkaneliminierungsreaktion ausgehend vom isolierten Präkursor zurückgegriffen (Schema 107).



Schema 107: Darstellung des Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexes des Lutetiums **85**.

[Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] wurde in 0 °C kaltem *n*Hexan aufgenommen und langsam zu einer gekühlten, etherischen Lösung von **50** getropft. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und durch Kristallisation aus *n*Hexan bei –24 °C wurde der gewünschte Komplex mit einer Ausbeute von 85% erhalten. Der Komplex **85** wurde über ¹H--NMR-, ¹³C-NMR-, ³¹P-NMR- und IR-Spektroskopie sowie Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Das ³¹P-NMR-Spektrum in Benzol-*d*₆ zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = 20.1$ ppm, welches im Vergleich zur paramagnetischen Cer-Verbindung **84** deutlich weiter im Hochfeld, aber im gleichen Bereich in dem das Signal der Verbindung [Y{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂(CH₂SiMe₃)] ($\delta_P = 19.5$ ppm)^[76] liegt (Abbildung 76).

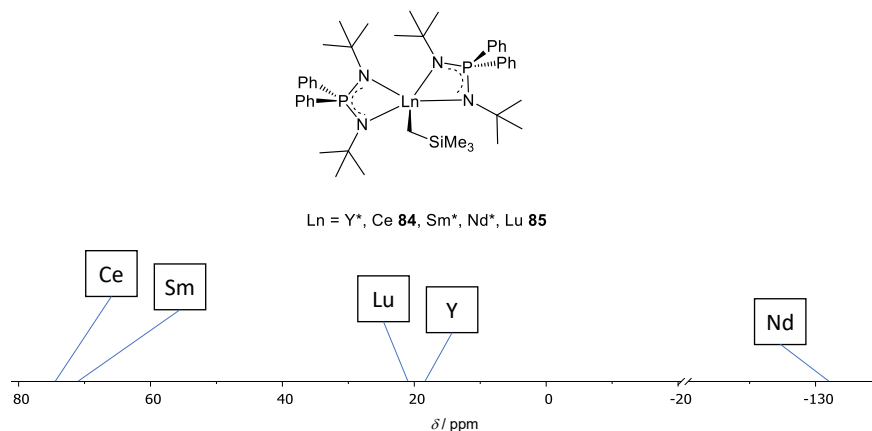


Abbildung 76: Vereinfachte Darstellung der Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen vom Zentralatom in den jeweiligen ³¹P-NMR-Spektren (300 K, Benzol-*d*₆) bisher beschriebener Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexe. Die Werte der mit * gekennzeichneten Komplexe sind aus der Dissertation von HANGALY entnommen.^[76]

Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0.04$ ppm den Protonen der CH_2SiMe_3 -Gruppe zugeordnet werden. Koordinierendes THF wurde nicht beobachtet, was sich durch die Absättigung der starren Diiminophosphinat-Liganden und den zusätzlichen Alkyl-Liganden des Lutetiumatoms erklären lässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen im typischen Verschiebungsbereich von $\delta_{\text{C}} = 127$ bis 137 ppm. Das Signal der SiMe_3 -Gruppe wird am weitesten im Hochfeld mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 5.9$ ppm beobachtet, während die *tert*-Butylgruppen die erwarteten Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 35.7$ und 53.3 ppm zeigen.

Molekülstrukturen von **84** und **85**

Einkristalle des Cer- und Lutetium-Komplexes **84** und **85** konnten jeweils aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei -24 °C erhalten werden. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **84** und **85** im Festkörper sind in Abbildung 77 gezeigt.

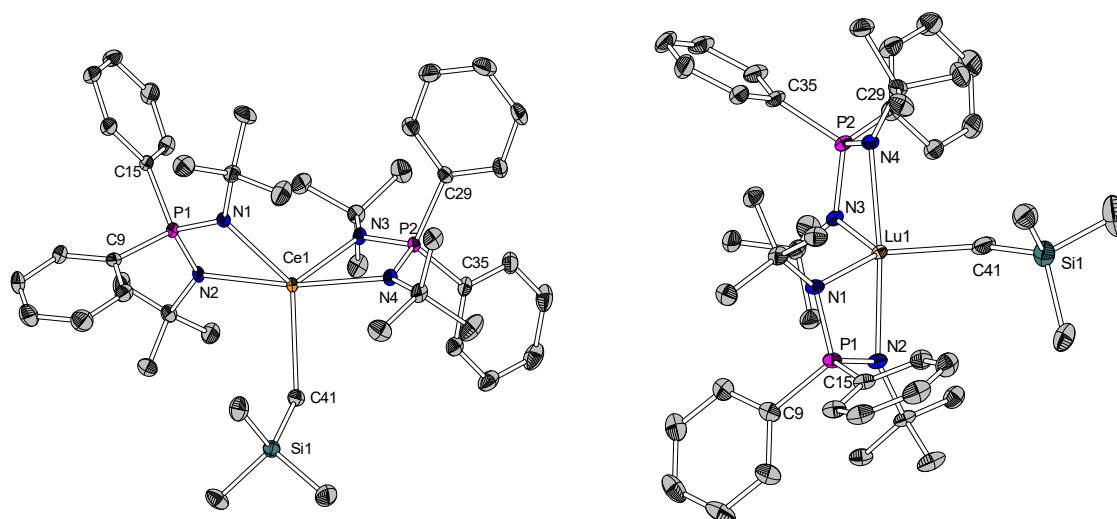


Abbildung 77: Molekülstrukturen von **84** (links) und **85** (rechts). Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die Darstellung der Ellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel /° für **84**: Ce1-N1 2.469(2), Ce1-N2 2.541(2), Ce1-N3 2.4581(19), Ce1-N4 2.5235(19), Ce1-C41 2.585(2), Ce1...P1 3.1942(6), Ce1...P2 3.1764(6), C41-Si1 1.846(2), N1-P1 1.612(2), N2-P1 1.609(2), N3-P2 1.610(2), N4-P2 1.606(2), N2-P1-N1 101.29(10), N4-P2-N3 101.35(10), P1-N1-Ce1 100.92(9), P1-N2-Ce1 98.14(9), N3-P2-Ce1 49.52(7), N4-P2-Ce1 51.86(7), P1...Ce1...P2 138.66(2), N1-P1-C15 114.11(11), N2-P1-C9 113.66(11), C9-P1-C15 103.96(11), C41-Ce1-P1 115.35(6), C41-Ce1-P2 104.91(6), Si1-C41-Ce1 128.08(12), N1-Ce1-N2 59.59(6), N3-Ce1-N4 59.90(6), N3-Ce1-N1 115.12(6), N4-Ce1-N2 168.08(6); für **85**: Lu1-N1 2.3013(17), Lu1-N2 2.3480(16), Lu1-N3 2.2654(16), Lu1-N4 2.3664(17), Lu1-C41 2.381(2), C41-Si1 1.845(2), Lu1...P1 2.9854(5), Lu1...P2 2.9773(5), N1-P1 1.6166(17), N2-P1 1.6115(17), N3-P2 1.6176(17), N4-P2 1.6099(17), P1-N1-Lu1 97.75(8), P1-N2-Lu1 96.09(8), P2-N3-Lu1 98.75(8), P2-N4-Lu1 95.07(8), P1...Lu1...P2 142.79(20), N1-P1-C9 113.17(10), N2-P1-C15 114.59(10), N3-P2-C35 113.11(10), N4-P2-C29 114.08(10), C41-Lu1-P1 115.78(6), C41-Lu1-P2 101.38(6), Si1-C41-Lu1 135.14(13), N1-Lu1-N2 64.74(6), N3-Lu1-N4 64.86(6), N3-Lu1-N1 113.12(6), N2-Lu1-N4 172.84(6).

Die Komplexe **84** und **85** liegen jeweils in einer mononuklearen Struktur vor. Das Kohlenstoffatom des Alkyl-Liganden und die vier Stickstoffatome der beiden chelatisierenden Diiminophosphinat-Liganden bilden das Koordinationspolyeder des jeweiligen Zentralatoms. In beiden Fällen wird kein THF-Molekül zur Absättigung des Metallzentrums beobachtet, den Metallen kann eine Koordinationszahl von fünf zugeordnet werden.

Das Koordinationspolyeder um die Zentralatome kann als eine verzerrte trigonale Bipyramide betrachtet werden, dabei besetzen die Stickstoffatome N1 und N3 die apikalen Positionen, während die Stickstoffatome N2, N4 und das Kohlenstoffatom C41 die äquatorialen Positionen besetzen.

Aufgrund des vergleichsweise stumpfen Winkels der CH_2SiMe_3 -Einheit zum Seltenerdmetallatom mit $135.14(13)^\circ$ für Si1-C41-Lu1 und $128.08(12)^\circ$ für Si1-C41-Ce1 kann keine Interaktion einer siliciumgebundenen Methylgruppe zum Zentralatom beobachtet werden.^[437] Der Winkel der Orthogonalen der Ebenen, die durch das NPN-System der Chelat-Liganden und die Seltenerdmetallatome aufgespannt werden, liegt bei beiden Komplexen bei etwa 70° , wobei die Werte im Einklang mit denen analoger Seltenerdmetall-Komplexe sind ($69\text{--}72^\circ$ für $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}$).^[76] Wird die Abstoßung der Seltenerdmetallatome aus den jeweiligen PN_2 -Ebenen betrachtet, ragt das Lutetiumatom um 0.13 \AA weiter heraus als das Ceratom, was mit dem kleineren Ionenradius begründet werden kann.

Die Bisswinkel der Liganden betragen 64° für N-Lu-N und 59° für N-Ce-N. Die Winkel zwischen den Chelat-Liganden N3-Lu1-N1 mit 113° und N3-Ce1-N1 mit 115° spiegeln die Verzerrung der trigonalen Bipyramide wider. Des Weiteren weichen die Winkel N2-Lu1-N4 mit $172.84(6)^\circ$ und N2-Ce1-N4 mit $168.08(6)^\circ$ von einer linearen Anordnung ab.

Die N-P-N-Winkel liegen mit Werten um die 100° in einem ähnlichen Bereich, wie die der bereits beschriebenen Diiminophosphinato-Alkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle.^[141,222]

Die Lu-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.32 \AA deutlich kürzer als die Ce-N-Bindungslängen mit durchschnittlich 2.50 \AA . In Tabelle 16 ist der Zusammenhang der Verlängerung des Bindungsabstands mit steigendem Ionenradius dargestellt.

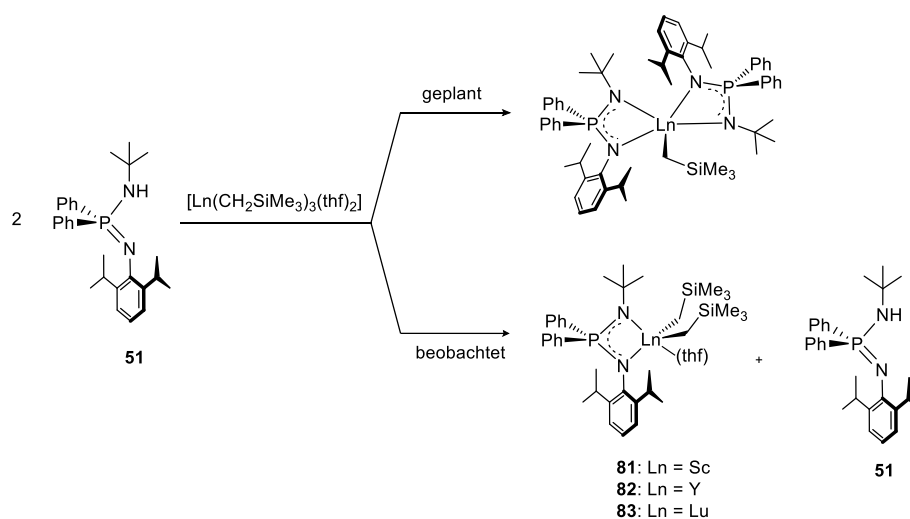
Tabelle 16: Zusammenhang des Ionenradius und der Ln-N-Bindungslänge. Die mit * markierten Werte wurden aus der Dissertation von HANGALY bezogen.^[76] Die Ionenradien beziehen sich auf eine Koordinationszahl von sechs.^[4]

Verbindung	Zentralatom	Ionenradius	Ln-N-Bindungslänge
		$\text{Ln}^{3+} / \text{pm}$	(\AA) / \AA
84	Lutetium	86.1	2.32
*	Yttrium	90.0	2.36
*	Samarium	95.8	2.43
*	Neodym	98.3	2.45
85	Cer	101	2.50

Im Durchschnitt betragen die Ce-N-Bindungslängen 2.50 Å und sind somit nahezu identisch zu denen bekannter Amidinat-Verbindungen, wie zum Beispiel $[\text{Ce}\{\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}(\text{NiPr})_2\}_3]$ ^[438] und $[\text{Ce}\{\text{c-C}_3\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}(\text{NR})_2\}_2(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Cy}$)^[439]. Die Lu-N-Bindungslängen sind im Einklang mit denen literaturbekannter Amidinat-Verbindungen, wie beispielsweise $[\{(S)\text{-PETA}\}_2\text{Lu}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ ³⁴, wobei die Lu-N-Bindungslänge im Durchschnitt ebenfalls 2.32 Å beträgt.^[440] Des Weiteren liegen die Bindungslängen in einem Bereich der zwischen kovalenten^[441–443] und Donor-Akzeptor-Bindungen^[444–446] eingeordnet werden kann. Der Abstand der Seltenerdmetallatome zum Kohlenstoffatom der Methyleneinheit liegt im erwarteten Bereich für $\text{Ln-CH}_2\text{SiMe}_3$ -Bindungen.^[193,194] Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen sind alle nahezu gleich lang, wodurch erneut eine Delokalisierung über das NPN-System belegt wird.

3.4.2.4 Versuch der Darstellung von Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexen des Scandiums, Yttriums und Lutetiums auf Basis von **51**

Zur Darstellung von Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexen auf Basis des unsymmetrischen Aminoiminophosphorans **51** (Schema 108) wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, die zur Darstellung des Lutetium-Komplexes **85** geführt haben (Schema 107).



Schema 108: Versuch der Darstellung von Diiminophosphinato-Monoalkyl-Komplexen auf Basis des unsymmetrischen Liganden **51**.

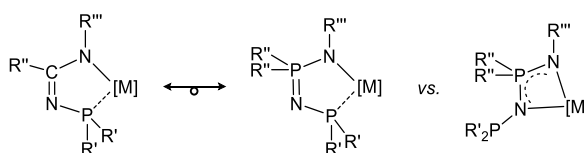
Mittels einer ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle konnte lediglich die Umsetzung eines Äquivalents des Aminoiminophosphorans **51** beobachtet werden, durch eine Verlängerung der Reaktionszeit konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Der sterische Anspruch des Ligandenrückgrats

³⁴ (*S*)-HPETA = *N,N'*-bis(1-phenylethyl)pivalamidin.

durch die Substitution einer *tert*-Butylgruppe durch einen Dipp-Rest scheint derart groß zu sein, dass ein weiterer Chelat-Ligand nicht mehr in die Koordinationssphären der Seltenerdmetalle aufgenommen werden kann.

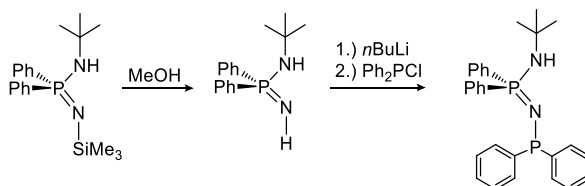
3.4.2.5 Exkurs: Untersuchungen zur Koordinationsfähigkeit eines NPNP-Ligandensystems

SCHRÖDER konzentrierte sich in seiner Dissertation auf die Entwicklung eines NPNP-Ligandensystems, welches aufgrund der Analogie zwischen Amidinat- und Diiminophosphinat-Liganden interessant war.^[77] Das Ziel war durch ein zusätzliches Phosphin-Fragment eine vielfältigere Koordinationschemie zu erreichen (Schema 109). Den Grundstein für diese Forschungen legten SYDORA *et al.*, da sie zeigen konnten, dass die Einführung einer Phosphanylgruppe in ein Amidinat-System zu einer deutlich besseren katalytischen Aktivität und Selektivität in der Ethen-Tri- und Tetramerisierung führte.^[447]



Schema 109: Isolobalanalogie des von SYDORA *et al.* beschriebenen Amidinat-Systems zu dem von SCHRÖDER entwickelten NPNP-System und mögliche monoanionische Koordinationsmodi.^[77,447]

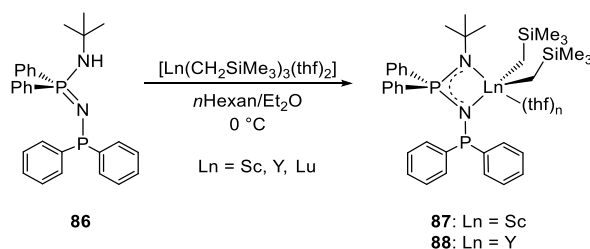
SCHRÖDER entwickelte ein phosphanylsubstituiertes Aminoiminophosphoran **86**. Für dessen Synthese wurde im ersten Schritt das unsymmetrische silylsubstituierte Aminoiminophosphoran {Me₃SiN-PPh₂-N*t*Bu}H mit Methanol desilyliert. Über eine einfache Deprotonierung mit *n*BuLi und anschließender Umsetzung mit Ph₂PCl konnte die NPNP-Verbindung synthetisiert werden (Schema 110).



Schema 110: Darstellung des *N*-Phosphanyl-aminophosphinimins nach SCHRÖDER.^[77]

Im Rahmen der Untersuchungen von SCHRÖDER konnte für die lithiierte Verbindung eine *N,N'*-chelatisierende Koordination gefunden werden, eine Kupfer(I)-Verbindung wies hingegen eine *N,P*-Chelatisierung auf. Beide Koordinationsmodi konnten röntgenkristallographisch

nachgewiesen werden. Komplexierungsreaktionen mit Seltenerdmetallen wurden bisher nicht durchgeführt und wurden deshalb in der vorliegenden Arbeit in den Fokus genommen.



Schema 111: Darstellung neuer Seltenerdmetall-Komplexe basierend auf dem von SCHRÖDER entwickelten NPNP-Ligandensystem.^[77]

Bei der versuchten Darstellung eines Dialkyl-Komplexes des Lutetiums konnten nur unselektive Reaktionen beobachtet werden, da im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Vielzahl an Signalen detektiert wurden. Die Synthese des entsprechenden Scandium- und Yttrium-Komplexes **87** und **88** war hingegen erfolgreich. Dafür wurde eine 0 °C kalte etherische Lösung des phosphanylsubstituierten Aminoiminophosphorans zu den Präkursoren $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc, Y}$) getropft, die in kaltem *n*Hexan vorgelegt wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurden die Komplexe aus *n*Hexan bei –24 °C kristallisiert und in Form farbloser Feststoffe erhalten, die sich als sehr luft- und temperaturempfindlich erwiesen. Die Komplexe **87** und **88** wurden mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Da die NPNP-basierten Verbindungen zwei NMR-aktive Phosphoratome aufweisen, werden in den entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren zwei Dubletts aufgrund der Phosphor-Phosphor-Kopplung detektiert. Folglich wurden für das eingesetzte phosphanylsubstituierte Aminoiminophosphoran **86** Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 12.3$ und 37.8 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 104.8$ Hz beobachtet. Dabei kann dem dreiwertigen Phosphoratom die ins Tieffeld verschobene Phosphorresonanz zugeordnet werden.^[448]

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionskontrolle der Umsetzung mit $[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ zeigt neue Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} \approx 34$ und 43 ppm, wobei im Vergleich zum Edukt lediglich ein Phosphorsignal eine deutliche Tieffeldverschiebung erfährt (Abbildung 78, blau → orange).

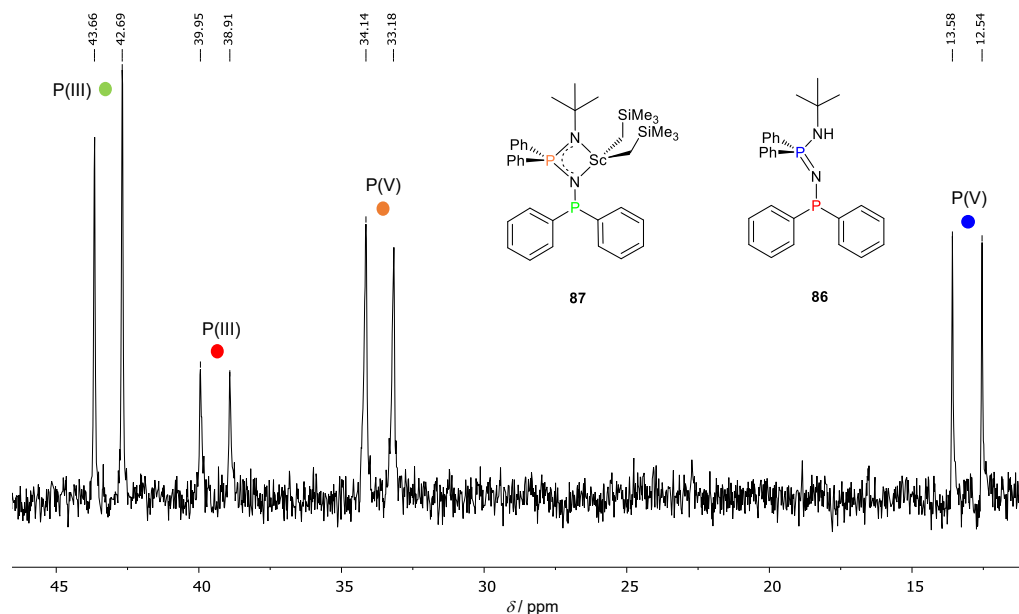


Abbildung 78: ^{31}P -NMR-Spektrum (101.6 MHz, 300K, *n*Hexan/Diethylether) der Reaktionskontrolle der Umsetzung zu **87** zur Veranschaulichung der chemischen Verschiebungen der Phosphor(III)- und Phosphor(V)atome im Vergleich zum Edukt **86**.

Dies ist auf die geringere Elektronendichte am Phosphorkern zurückzuführen und so kann das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} \approx 40$ ppm dem in das NPN-System involvierten Phosphor(V)atom zugeordnet werden. Die Komplexierung zeigt demnach kaum Einfluss auf das dreiwertige Phosphoratom, woraus geschlossen werden kann, dass das Phosphor(III)atom keine Koordination zum jeweiligen Seltenerdmetall aufweist.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzol- d_6 zeigt für **87** Signale mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 30.7$ und 40.9 ppm mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von $^2J_{\text{PP}} = 100.1$ Hz, hingegen werden für **88** Signale bei chemischen Verschiebungen von 32.9 und 39.9 ppm detektiert, wobei die Phosphor-Phosphor-Kopplung $^2J_{\text{PP}} = 123.0$ Hz beträgt.

Die um 20 Hz erhöhte Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von **88** weist auf eine erhöhte Wechselwirkung der Phosphoratome hin, was eine *N,N'*-Koordination vermuten lässt. Bei der vergleichbaren Lithium-Verbindung wurde ebenfalls eine Erhöhung der Kopplungskonstanten von 30 Hz beobachtet.^[77] Im Vergleich dazu nimmt die Komplexierung auf die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von **87** keinen Einfluss.

In den ^1H -NMR-Spektren werden für **87** und **88** die Methylenprotonen als Singulets mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.21$ (**87**) und -0.12 ppm (**88**) detektiert, wobei letzteres keine Wasserstoff-Yttrium-Kopplung aufweist. Die Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen von **87** ist auf die hohe LEWIS-Acidität des Scandiumatoms zurückzuführen.^[45,141,424] Weiterhin zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **87** geringe Verunreinigungen mit dem eingesetzten Trialkyl-

Präkursor, zur Absättigung der Koordinationssphäre des Yttriumatoms zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **88** ein koordinierendes THF-Molekül. Der *tert*-Butylgruppe kann die Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 1.38$ (**87**) und 1.42 (**88**) mit einem Integral von neun zugeordnet werden. Im Vergleich zum Edukt **86** ($\delta_{\text{H}} = 1.09$ ppm) erfahren die Signale Tieffeldverschiebungen, da durch die Komplexierung Elektronendichte aus dem Ligandenrückgrat gezogen wird. Im aromatischen Verschiebungsbereich werden die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen aller Phenylgruppen in Form von Multipletts detektiert, wobei die *ortho*-Phenylprotonen am weitesten ins Tieffeld verschoben sind.

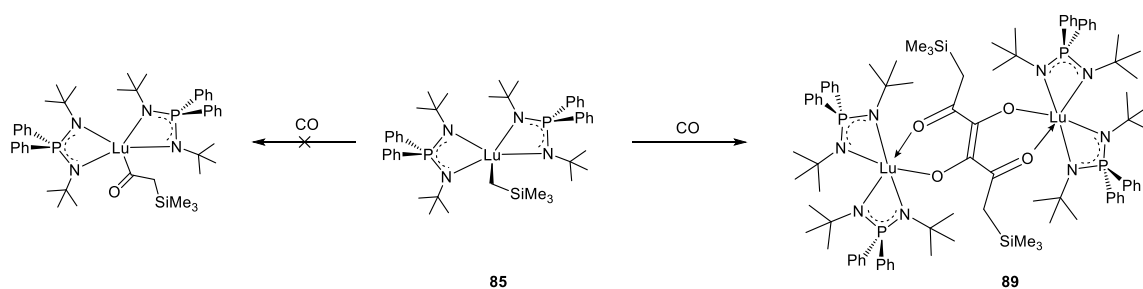
In den ^{13}C -NMR-Spektren werden für die *tert*-Butylgruppen Dubletts mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} = 34.6$ für **87** und $\delta_{\text{C}} = 34.8$ ppm für **88** beobachtet. Die Kopplungskonstanten betragen dabei $^3J_{\text{CP}} \approx 8$ Hz und sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung **86** mit $^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz etwas vergrößert, aufgrund der erhöhten Phosphor-Kohlenstoff-Wechselwirkung. Alle weiteren Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen werden ebenfalls aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Form von Dubletts detektiert. Des Weiteren zeigen beide Komplexe ein Dublett vom Dublett mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{C}} \approx 133.4$ ppm für die *ortho*-ständigen Kohlenstoffatome, da neben der $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung zum Phosphoratom der NPN-Einheit eine $^4J_{\text{CP}}$ -Kopplung der *ortho*-Phenylprotonen zum dreiwertigen Phosphoratom detektiert werden kann.

3.4.3 Untersuchungen zur Reaktivität ausgewählter Komplexe der Erdalkali- und Seltenerdmetalle

3.4.3.1 Umsetzungen von Alkyl-Komplexen der Seltenerdmetalle mit Kohlenstoffmonooxid

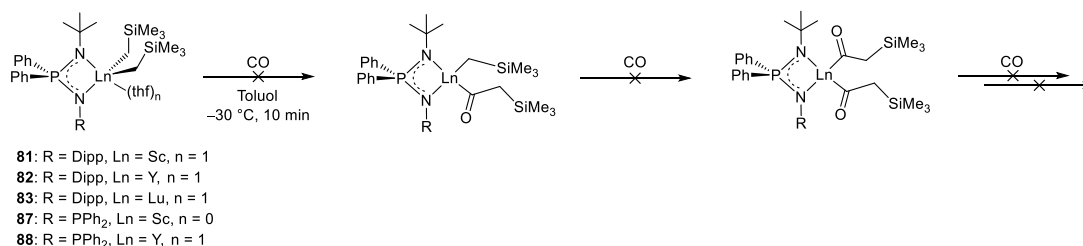
Bei industriell relevanten Carbonylierungsreaktionen, wie beispielsweise das MONSANTO-Verfahren oder die Hydroformylierung von Olefinen, gilt die Insertion von Kohlenstoffmonooxid (CO) in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung als Schlüsselschritt.^[449] Während bei diesen technisch bedeutsamen Reaktionen späte Übergangsmetalle dominieren, können auch Alkyl-Komplexe der Seltenerdmetalle für die Insertion von CO eingesetzt werden.^[450] Wie in der Einleitung bereits beschrieben, wurde in der eigenen Arbeitsgruppe von HANGALY eine Mehrfach-Insertionsreaktion beobachtet.^[76] Ausgehend von der zur Lutetium-Verbindung **85** analogen Yttrium-Verbindung $[\text{Y}\{\text{tBuN-PPH}_2\text{-NtBu}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ wurde eine von zwei Metallzentren vermittelte Kupplung von vier CO-Einheiten beobachtet.^[76]

Es wurde untersucht, ob im Fall des analogen Lutetium-Komplexes **85** ebenfalls eine Mehrfach-Insertion von CO-Molekülen stattfindet, oder ob eine einfache Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung bevorzugt ist (Schema 112).



Schema 112: Darstellung des CO-Insertionsprodukts **89**.

Weiterhin wurden die Dialkyl-Komplexe **81-83**, **87** und **88** auf ihre Reaktivität gegenüber CO untersucht (Schema 113). Eine einfache Insertion würde zu einem Acyl-Komplex führen, wobei in der Literatur bei derartigen Komplexen normalerweise eine η^2 -Koordinations über das Kohlenstoff- sowie das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe beobachtet wird.^[219] Da diese Komplexe zumeist sehr reaktiv sind, zeigen sie eine variantenreiche Folgechemie. Beispielsweise könnte in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der zweiten Alkylgruppe ebenfalls ein CO-Molekül insertiert werden, was zu einem Bisacyl-Komplex führen würde.



Schema 113: Untersuchte Umsetzungen der Alkyl-Komplexe **81-83**, **87** und **88** mit CO.

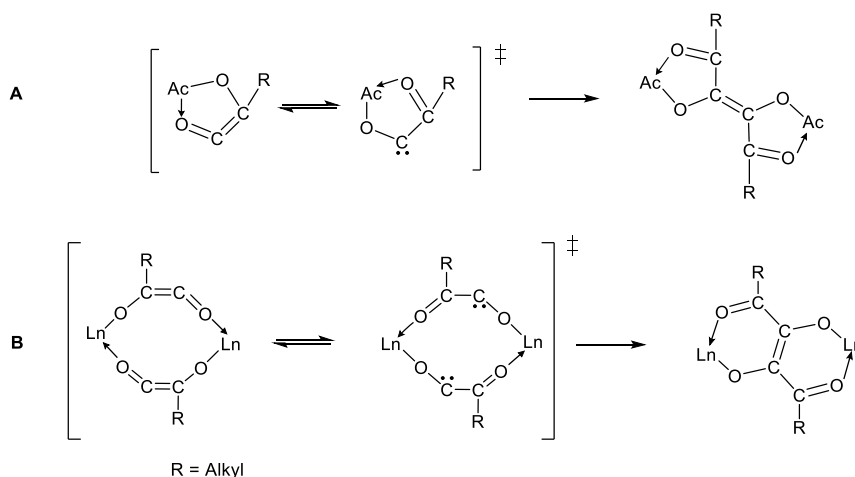
Für die Reaktivitätsstudien wurden die Alkyl-Komplexe in Toluol aufgenommen, auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und CO wurde für zehn Minuten in das jeweilige Reaktionsgemisch eingeleitet. ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Umsetzungen der Komplexe **81-83**, **87** und **88** ausnahmslos unselektiv verliefen. Zumeist wurden die Resonanzen der freien Aminoiminophosphorane detektiert, was sich vermutlich durch Feuchtigkeitsspuren im CO-Gas trotz vorheriger Trocknung mit Calciumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure erklären lässt. Bei den weiteren Resonanzen könnte es sich um Mehrfachinsertionsprodukte handeln, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

Bei der Reaktion des Lutetium-Monoalkyl-Komplexes **85** konnte eine sofortige Farbänderung von schwach gelb zu pink beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde in der Kälte im Feinvakuum entfernt der pinke Feststoff mit *n*Pentan gewaschen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in

Benzol- d_6 , Toluol- d_8 und THF- d_8 gelang keine NMR-spektroskopische Analyse. Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab in Toluol- d_8 wiederholt und direkt mittels ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden drei Singulets detektiert, wobei das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{P}} = -21.6$ ppm (33%) dem Neutralligand zugeordnet werden kann. Die weiteren Signale werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = 16.2$ ppm (15%) und $\delta_{\text{P}} = 17.2$ (52%) ppm beobachtet, wobei angenommen werden kann, dass es sich um Nebenprodukt und Produkt handelt. Die Lutetium-Verbindung **89** zeigt in Lösung im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum einfache Signalsätze, was auf eine symmetrische Verbindung hindeutet. Mittels 2D-NMR-spektroskopischer Methoden konnten die meisten Resonanzen trotz Verunreinigung mit dem Neutralliganden und einem nicht identifizierten Nebenprodukt zugeordnet werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung wurden die quartären Kohlenstoffatome und die CO-Einheiten nicht detektiert. Jeweils vier *tert*-Butylgruppen werden im ^1H -NMR-Spektrum als ein Singulett mit jeweils einem Integral von 36 beobachtet. Die Resonanzen der zugehörigen Kohlenstoffatome fallen in einem Signal zusammen, was auf den Effekt der Isochronie zurückgeführt werden kann.³⁵ Das Signal der CH_2SiMe_3 -Gruppen wird im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2.51$ ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz detektiert. Die deutliche Tieffeldverschiebung zur Ausgangsverbindung **85** mit $\delta_{\text{H}} = 0.04$ ppm ist bedingt durch die Verringerung der Elektronendichte der Methylenenheit aufgrund des Einflusses der benachbarten elektronenziehenden CO-Einheiten. Im IR-Spektrum wird eine Bande bei 1533 cm^{-1} detektiert, welche der Valenzschwingung der Acyl-Einheit zugeordnet werden kann. In der Literatur wurden bei vergleichbaren Endiondiolat-Komplexen des Lutetiums und des Thoriums Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1520\text{ cm}^{-1}$ und 1540 cm^{-1} beobachtet, wobei die Endiondiolat-Einheiten unterschiedliche Verbrückungen aufwiesen (Schema 114).^[450,451]

In der Literatur wird der Mechanismus derart postuliert, dass im ersten Schritt ein CO-Molekül in die Metall-Kohlenstoffbindung unter Ausbildung eines $\eta^2\text{-C,O-Acyl-Komplexes}$ inseriert. Durch Insertion eines weiteren CO-Moleküls entstehen Keten-Carben-Intermediate (Schema 114, **A**, **B**). Entweder könnten sich, wie von MARKS *et al.* beobachtet, fünfgliedrige Ringe ausbilden^[451] (**A**) oder durch Dimerisierung der Zweifach-Insertions-Verbindungen Sechsringe^[450] (**B**) entstehen. Durch anschließende C-C-Kupplungen könnten die entsprechenden Struktur motive der CO-Insertionsprodukte erhalten werden, wobei die 1,4-Koordination **A** zu der Thorium-Verbindung und die 1,5-Koordination **B** zu der Lutetium-Verbindung realisiert wird.^[450,451]

³⁵ Isochronie bedeutet in der NMR-Spektroskopie, dass chemisch inäquivalente Kerne unter den gewählten Untersuchungsbedingungen die gleiche chemische Verschiebung aufweisen können.



Schema 114: Keten-Carben-Intermediate mit anschließender C-C-Kupplung zu verschieden verknüpften CO-Insertionsprodukten.^[450,451]

HANGALY konnte anhand der Molekülstruktur von $[Y\{t\text{BuN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}_2\{\text{CO}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{CO}\}]_2$ zeigen, dass das CO-Insertionsprodukt auf Basis des di-*tert*-butylsubstituierten Diiminophosphinat-Liganden zwei Sechsringe aufweist. Um zu belegen, dass die in dieser Arbeit dargestellte Lutetium-Verbindung **89** ein analoges Strukturmotiv ausbildet, sollten in fortführenden Arbeiten die Bindungsverhältnisse über eine röntgenkristallographische Charakterisierung näher untersucht werden.

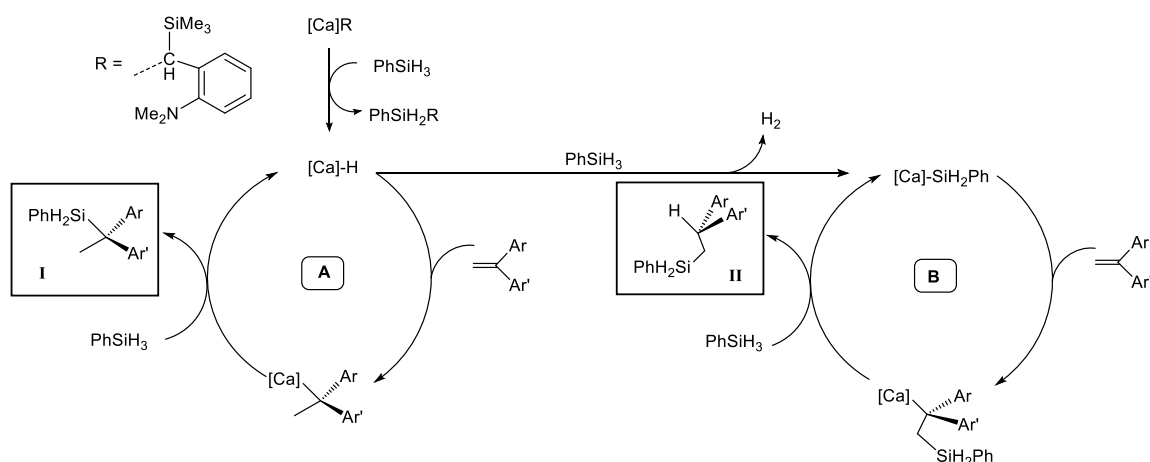
3.4.4 Versuch der Darstellung von Hydrido-Komplexen der Erdalkalimetalle

Metall-Hydrido-Komplexe sind bekannt für ihr breites Anwendungsspektrum vor allem in katalytischen Anwendungen. Obwohl Übergangsmetalle und ausgewählte Hauptgruppenelemente diese Chemie seit langem beherrschen, nimmt das Interesse an Hydrido-Komplexen der Erdalkalimetalle stetig zu.^[59,452] Beispielsweise sind Calcium-Hydrido-Komplexe wichtige Zwischenprodukte bei der Hydrosilylierung von Olefinen^[453] (Schema 115) oder verschiedenen Hydrierungsreaktionen.^[454] Kürzlich zeigte ebenfalls die Gruppe um HARDER, dass auch Silazanide der Form $\text{M}(\text{NSiMe}_3)_2$ ³⁶ als Katalysatoren für die Hydrierung von Aldiminen fungieren können (s. Einleitung, 1.3.3).^[336] Ein erster Bericht über die Hydrosilylierung von Olefinen wie beispielsweise 1,1-Diphenylethylen mit Calciumbenzylkomplexen der Form $[\text{Ca}(\text{DMAT})_2(\text{thf})_2]$ ³⁷ wurde ebenfalls von HARDER *et al.* veröffentlicht.^[453] Die Regioselektivität der Reaktion war abhängig vom Lösungsmittel, wobei der Calcium-basierte Katalysator ohne Einsatz eines Lösungsmittels oder bei Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels das im postulierten

³⁶ M = Mg, Ca, Sr, Ba

³⁷ DMAT = 2-Dimethylamino-2-trimethylsilylbenzyl.

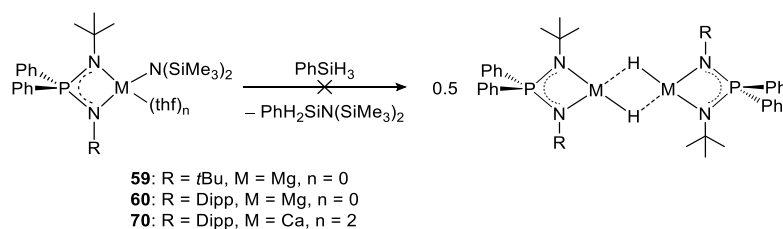
Katalysezyklus **A** zeigte Regioisomer **I** lieferte (Schema 115, links), während sich bei der Reaktion in THF das Regioisomer **II** bildete (Katalysezyklus **B**, Schema 115, rechts).



Schema 115: Postulierter Katalysezyklus von HARDER *et al.* für die Hydrosilylierung von Alkenen.^[453]

Magnesium-Hydrido-Komplexe wurden beispielsweise als effiziente Präkatalysatoren für Hydroborierungen von Pyridinen beschrieben.^[455] Verschiedene Magnesiumhydrid-Cluster sind zudem als Modellsysteme für die Wasserstoffspeicherung mit MgH_2 von besonderem Interesse.^[350,456]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potential der Erdalkalimetall-Komplexe **59**, **60** und **70** untersucht, über eine Reaktion mit PhSiH_3 lösliche molekulare Hydrido-Spezies zu bilden (Schema 116).



Schema 116: Versuchte Darstellung von Hydrido-Diiminophosphinato-Komplexen.

Zur Bildung von drei Hydrido-Spezies ausgehend von den heteroleptischen Amido-Komplexen des Magnesiums **59** und **60** und des Calciums **70** wurde die aus der Seltenerd- und mittlerweile auch Erdalkalimetallchemie etablierte Silanmethode untersucht.^[372,457] Dabei wird ein $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierter Komplex mit PhSiH_3 umgesetzt.

Tetranukleare Hydrid-Cluster des Magnesiums wurden von HILL *et al.* auf Basis eines Magnesium-Diamido-*N*-heterocyclischen Carbens erhalten, welches mit PhSiH_3 umgesetzt wurde.^[350]

OKUDA *et al.* erhielten bei der Umsetzung eines Calcium-Amido-Komplexes mit Ph_2SiH_2 einen kationischen Calcium-Hydrido-Komplex (Abbildung 79).^[458]

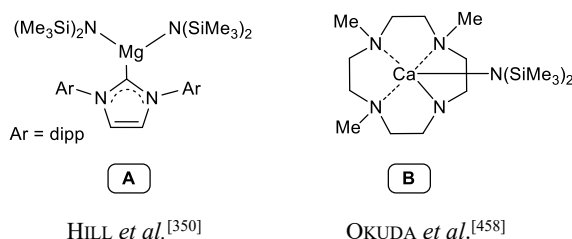
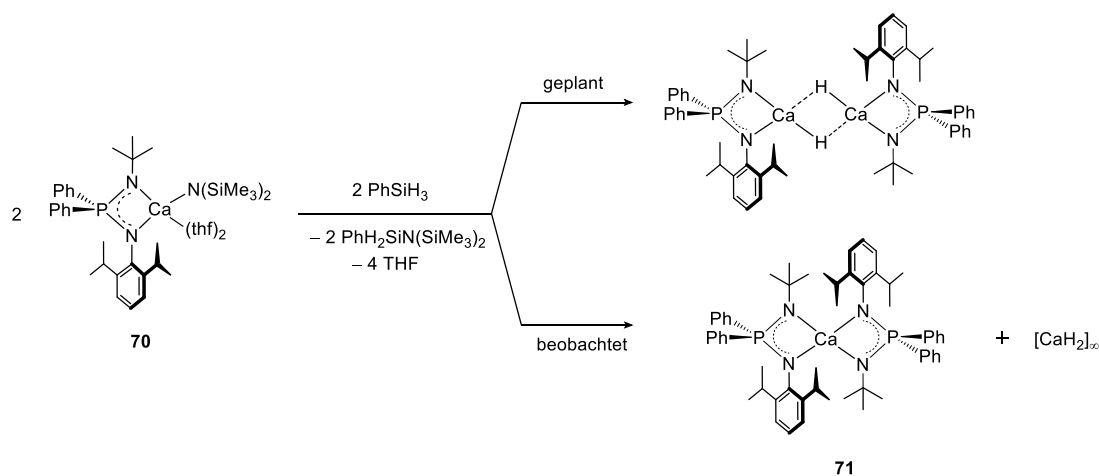


Abbildung 79: Literaturbekannte Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Erdalkalimetall-Hydrido-Komplexen.

Die Magnesium-Komplexe **59** und **60** wurden in *n*Hexan auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit PhSiH_3 versetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt und nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden und Erwärmen auf Raumtemperatur konnte kein Umsatz festgestellt werden. Auch das Erhitzen der Reaktionslösung auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ für weitere vier Tage führte nicht zu den gewünschten Produkten.

Mit dem Calcium-Komplex **70** wurde in analoger Weise verfahren, wobei sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur farblose Kristalle gebildet hatten, die sich für eine röntgenkristallographische Untersuchung eigneten. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigte jedoch, dass es sich dabei um den homoleptischen Calcium-Komplex **69** handelte (Schema 117). Die Strukturdiskussion der Verbindung befindet sich in Unterkapitel 3.3.4. Die analoge Reaktion, jedoch ohne Erwärmen auf Raumtemperatur führte ebenfalls zum homoleptischen Calcium-Komplex **69**, was mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung bei tiefen Temperaturen bestätigt wurde.



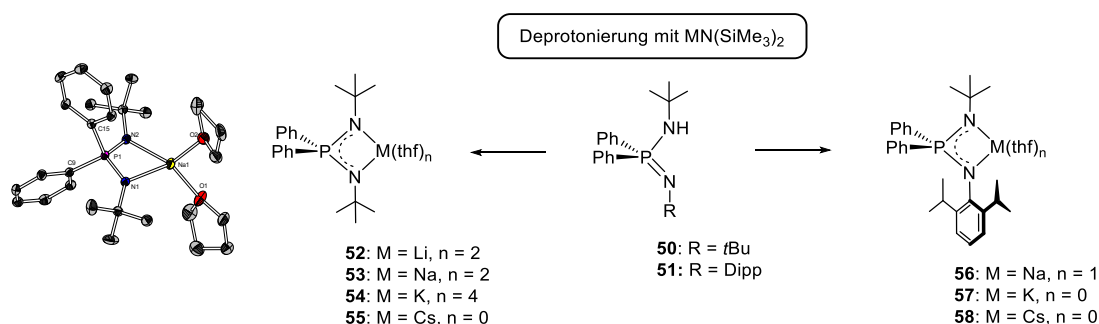
Schema 117: Geplante und beobachtete Reaktion zur Darstellung eines Calcium-Hydrido-Komplexes.

In der Literatur wurde diese Reaktionsführung bereits beobachtet und wird auf schnelle Ligandenaustauschreaktionen zurückgeführt.^[372,459] Dabei stellt die Triebkraft das Ausfallen von unlöslichem CaH_2 dar, was infolge der hohen Gitterenergie begünstigt ist. Dies bedeutet, dass die sterischen Eigenschaften des hier untersuchten Diiminophosphinat-Liganden nicht ausreichen das Metall derart abzuschirmen, dass die Bildung von unlöslichem CaH_2 verhindert wird.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die Metallierung von unterschiedlich substituierten Diiminophosphinat-Liganden als Template für ausgewählte s-Block- und Seltenerdmetalle untersucht. Es wurde eine Vielzahl an homo- und heteroleptischen Komplexen realisiert. Es konnte gezeigt werden, inwieweit der sterische Anspruch und die Donoreigenschaften der untersuchten Diiminophosphinat-Liganden ausreichen, um homo- und heteroleptische Komplexe der Erdalkali- und Seltenerdmetalle zu stabilisieren.

Die symmetrische Ausgangsverbindung $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und das unsymmetrische Dipp-substituierte $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** wurden über die STAUDINGER-Reaktion dargestellt und in Form farbloser Feststoffe, die gute Löslichkeiten in gängigen aliphatischen Lösungsmitteln aufweisen, erhalten.



Schema 118: Deprotonierungsreaktionen der Diiminophosphinat-Liganden **50** und **51** mit $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ (M = Li, Na, K, Cs).

Die Alkalimetall-Verbindungen **52**, **53** und **54** auf Basis des di-*tert*-butylsubstituierten Diiminophosphinat-Liganden **50** wurden strukturell charakterisiert und zeigten das für Diiminophosphinato-Komplexe typische Strukturmotiv eines viergliedrigen MNPN-Ringsystems (Schema 118). In allen Fällen wurde eine Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment beobachtet. Die Koordinationszahlen am jeweiligen Zentralatom unterschieden sich je nach Anzahl koordinierender THF-Moleküle. Erwartungsgemäß führten größere Ionenradien zu einer Verlängerung der Metall-Stickstoff-Bindungen und Erhöhung der Koordinationszahl.

Homo- und heteroleptische Magnesium-Komplexe wurden mit beiden Diiminophosphinato-Liganden realisiert (Abbildung 80). Zusätzlich wurden halogenidoverbrückte dinukleare heteroleptische Magnesium-Komplexe dargestellt. Der heteroleptische Magnesium-Komplex $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-N}^{\text{tBu}}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **60** mit einem terminalen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden wurde strukturell charakterisiert. Dabei zeigte die Molekülstruktur im Festkörper eine verzerrt trigonal-planare Koordination des zentralen Magnesiumatoms. Wurden die Magnesium-Komplexe

[Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}Br(OEt₂)] **61** und [Mg{DippN-PPh₂-N*t*Bu}Br(OEt₂)] **62** in Toluol erhitzt, bildeten sich unter Eliminierung von Diethylether die bromidoverbrückten Komplexe **63** und **64**. Der chloridoverbrückte Komplex [Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}Cl]₂ **65** wurde hingegen aus MeMgCl über eine Methaneliminierung erhalten.

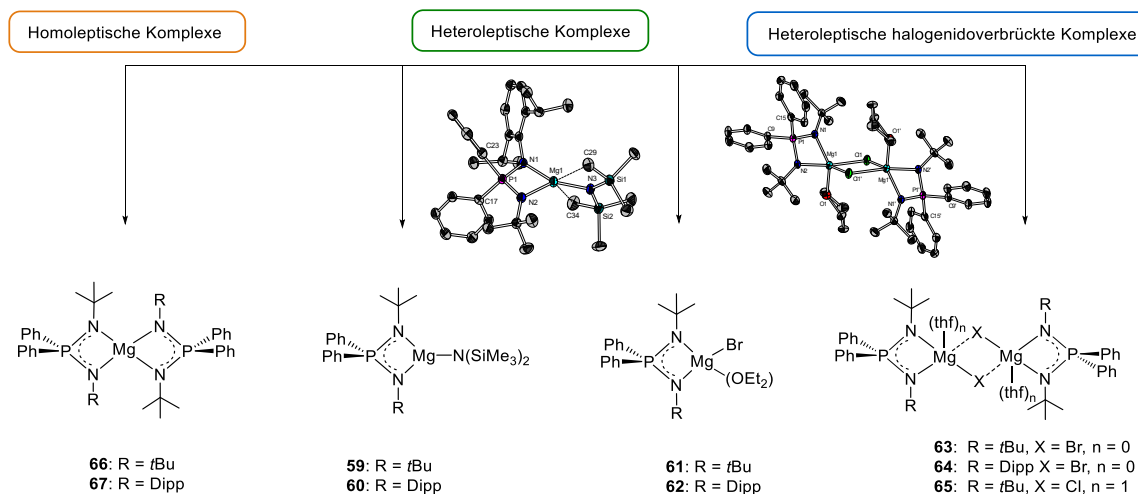


Abbildung 80: Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten Diiminophosphinato-Komplexe des Magnesiums.

Die homoleptischen Komplexe **69**, **71**, **72** und **74** der höheren Homologen Calcium und Strontium wurden ebenfalls über Amineliminierungsreaktionen erhalten (Abbildung 81).

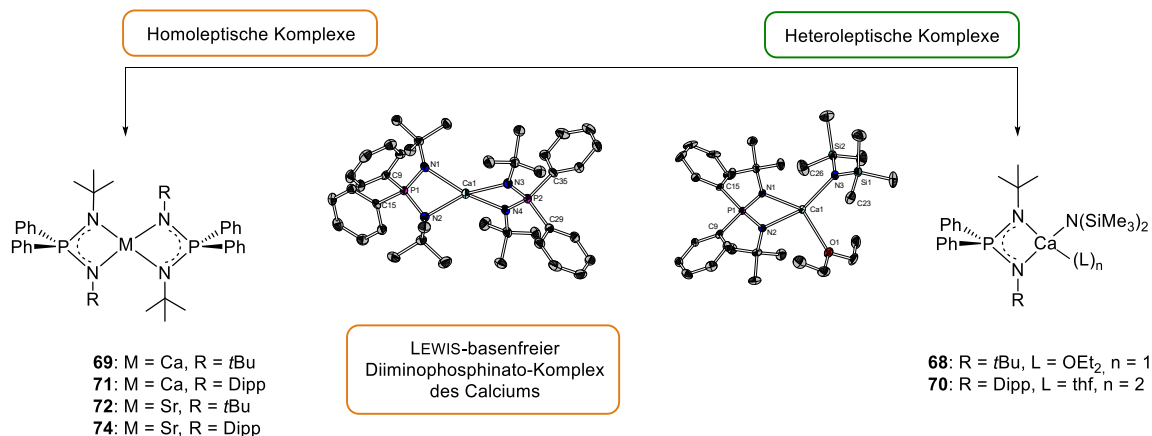


Abbildung 81: Übersicht der homo- und heteroleptischen Diiminophosphinato-Komplexe des Calciums.

Der Calcium-Komplex **68** konnte als heteroleptische Amido-Verbindung strukturell charakterisiert werden. In Lösung zeigte diese jedoch keine Langzeitstabilität und es bildete sich stets der homoleptische Calcium-Komplex **69**. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs im Ligandenrückgrat war es möglich den heteroleptischen Komplex [Ca{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂(thf)₂] **70** darzustellen, wobei der farblose Feststoff mithilfe gängiger

spektroskopischer Methoden und Elementaranalyse charakterisiert wurde. Der Versuch der Darstellung eines Calcium-Hydrido-Komplexes durch Umsetzung mit PhSiH_3 war aufgrund von Ligandenaustauschreaktionen nicht erfolgreich. Es kam zur Ausfällung von CaH_2 und Bildung des homoleptischen Komplexes **71**. Dies kann auf unzureichende Abschirmung des Calciumatoms durch das Ligandenrückgrat zurückgeführt werden.

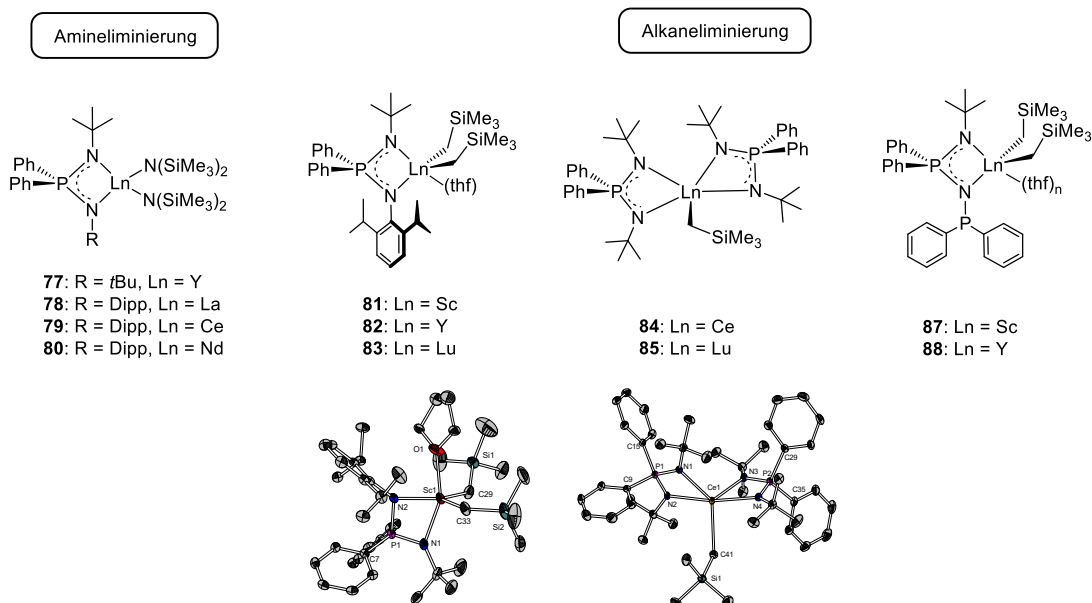


Abbildung 82: Übersicht aller Seltenerdmetall-Komplexe auf Basis der Diiminophosphinat-Liganden **50** und **51**.

Die Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen erwiesen sich als geeignete Syntheserouten zur Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle. Seltenerdmetall(III)-Ionen weisen eine ausgeprägte Tendenz auf hohe Koordinationszahlen anzunehmen, um sowohl sterisch als auch elektronisch abgesättigt zu sein. Im Fall der Amido-Komplexe **77**, **78** und **80** reichte ein chelatisierender Diiminophosphinat-Ligand zur Stabilisierung aus. Die sterische Absättigung der Koordinationssphäre der Seltenerdmetallatome durch zusätzliche Koordination eines THF-Moleküls wurde bei den Komplexen **81-83** erreicht. Dies wurde mittels der Molekülstruktur im Festkörper des Scandium-Komplexes **81** belegt. Die Absättigung der Koordinationssphäre der Dialkyl-Komplexe des Cers **84** und Lutetiums **85** wurde durch zweifache chelatisierende Koordination des Diiminophosphinat-Liganden **50** realisiert. Die Scandium- bzw. Yttrium-Verbindung **87** bzw. **88** basierend auf einem *N-tert*-butyl-*N'*-phosphanylsubstituierten Diiminophosphinat-Liganden wurden über Alkaneliminierungsreaktionen synthetisiert. Untersuchungen der Koordinationsmodi zeigten, dass der Ligand *N,N'*-chelatisierend an das Seltenerdatom koordinierte. Die zweite mögliche *N,P*-Koordinationsart konnte über NMR-spektroskopische Untersuchungen ausgeschlossen werden, da kein Einfluss der Komplexbildung auf das dreiwertige Phosphoratom nachgewiesen wurde (Abbildung 83).

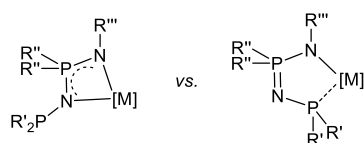
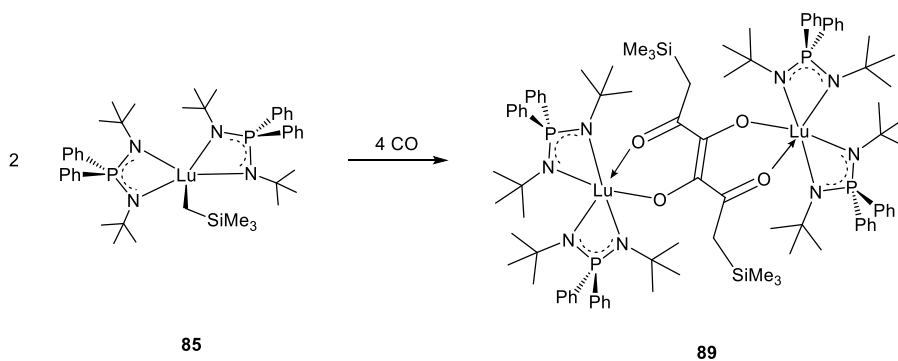


Abbildung 83: Mögliche Koordinationsmodi der Alkyl-Komplexe **87** und **88**.

Der Lutetium-Komplex $[\text{Lu}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ **85** war reaktiv gegenüber Kohlenstoffmonooxid, wobei gezeigt wurde, dass zwei CO-Einheiten in die Lutetium-Kohlenstoff-Bindung insertieren. Durch anschließende Dimerisierung und metallzentrenvermittelte Kupplung entsteht ein Endiondiolat-Komplex **89**, der mittels NMR- und IR-spektroskopischer Methoden charakterisiert wurde (Schema 119). Der Mechanismus dieser C=C-Kupplungsreaktion wurde diskutiert.



Schema 119: CO-Insertionsreaktion des Lutetium-Komplexes $[\text{Lu}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ **85**.

IV

Allgemeine Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Koordinationschemie von Cyclopentadienylidenphosphoran- und Diiminophosphinat-Liganden mit ausgewählten s- und f-Block-Metallen untersucht.

Im ersten Kapitel wurde die Bildung zwitterionischer Halbsandwich-Komplexe, von *Constrained-Geometry*-Komplexen und phosphorverbrückten *ansa*-Metalloenen unterschiedlicher Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden untersucht (Abbildung 84). Dabei wurde der sterische Anspruch der Cp-Einheit, die Substituenten am Phosphoratom oder die zusätzliche Donoreinheit variiert.

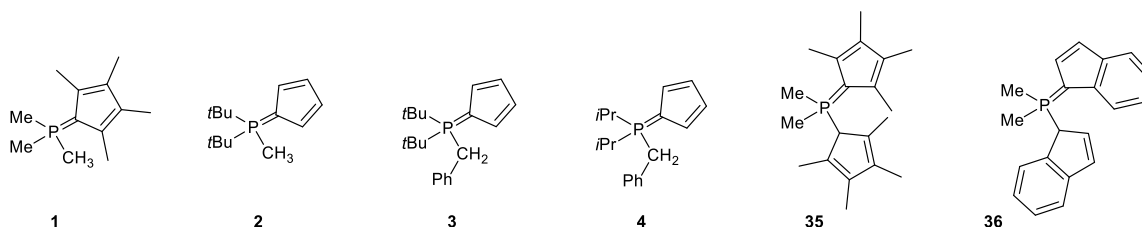
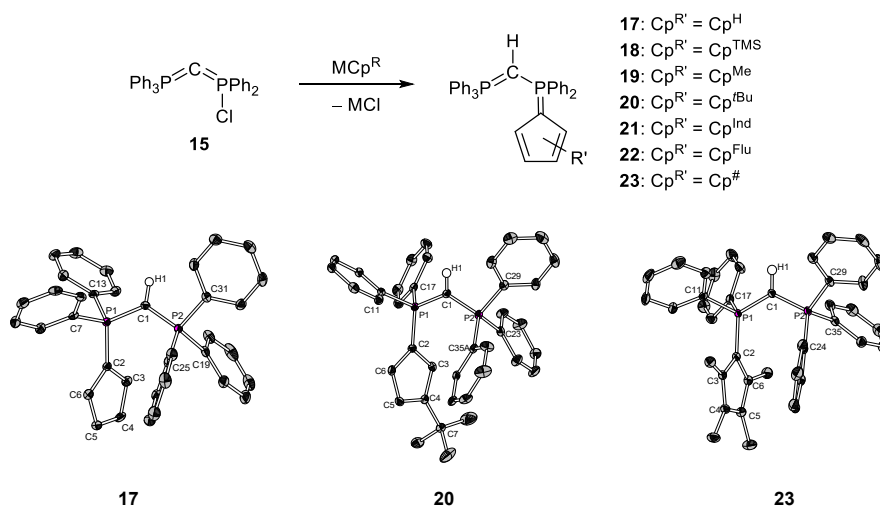


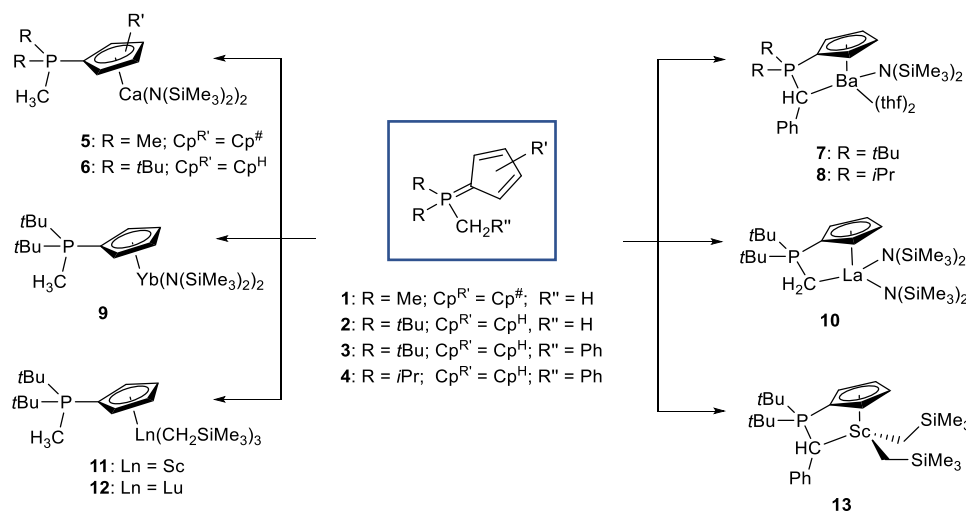
Abbildung 84: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Cyclopentadienylidenphosphorane.

Erstmalig wurden cyclopentadienylsubstituierte Ligandensysteme zur Darstellung von *Constrained-Geometry*-Komplexen entwickelt, die eine verbrückende Carbodiphosphoran-Einheit (CpPCDP) als Donorfunktion aufweisen. Zur Einführung der Cp-Einheit erwies sich das chlorfunktionelle Carbodiphosphoran **15** aufgrund der elektrophilen Funktionalität als geeignete Ausgangsverbindung (Schema 120).



Schema 120: Erstmalig synthetisierte Phosphorylide **17-23** mit einem CDP-Grundgerüst und die Molekülstrukturen im Festkörper von **17**, **20** und **23**.

Bei den Untersuchungen der Koordinationschemie der Phosphorylide **1-4** mit Erdalkalimetallen führte die Donorfähigkeit der substituierten und der unsubstituierten Cp-Einheit der Ylide **1** und **2** zu den zwitterionischen Halbsandwich-Komplexen des Calciums **5** und **6** (Schema 121, links). Trotz Verwendung der reaktiveren dialkylsubstituierten Präkursoren des Scandiums und Lutetiums lieferte Phosphorylid **2** ebenfalls nur die zwitterionischen Halbsandwich-Komplexe **11** und **12**. Eine Alkaneliminierungsreaktion konnte nicht realisiert werden.



Schema 121: Halbsandwich-Komplexe (links) sowie monoanionische (rechts) Koordinationsmodi der CpPC-Verbindungen.

Im Fall des benzylsubstituierten Phosphorylids **3** führten Amineliminierungsreaktionen zu den Barium-Komplexen **7** und **8**, die jedoch aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen nicht isolierbar waren. Im Gegensatz dazu wies La(N(SiMe₃)₂)₃ eine ausreichende N-Basizität auf, um die phosphorgebundene Methylgruppe des Phosphorylids **2** zu deprotonieren. Aufgrund der zusätzlichen Koordination zweier sterisch anspruchsvoller Amido-Liganden erfolgte die Stabilisierung als mononuklearer Lanthan-Komplex **10**. Der isolierte Scandium-Komplex **13** wies jedoch eine ausgeprägte thermische Instabilität in Bezug auf die Abspaltung von SiMe₄ auf. Über Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen wurden die phosphorverbrückten *ansa*-Metalloccene ausgewählter Erdalkali- und Seltenerdmetalle **37-43** erhalten (Abbildung 85).

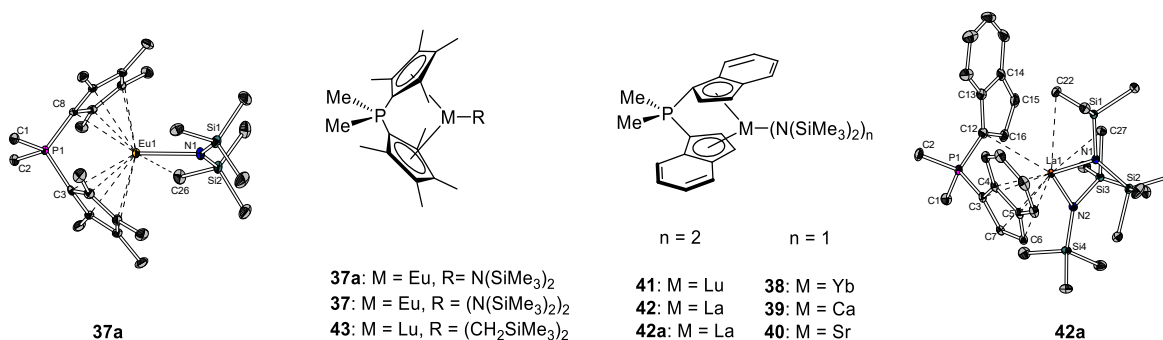
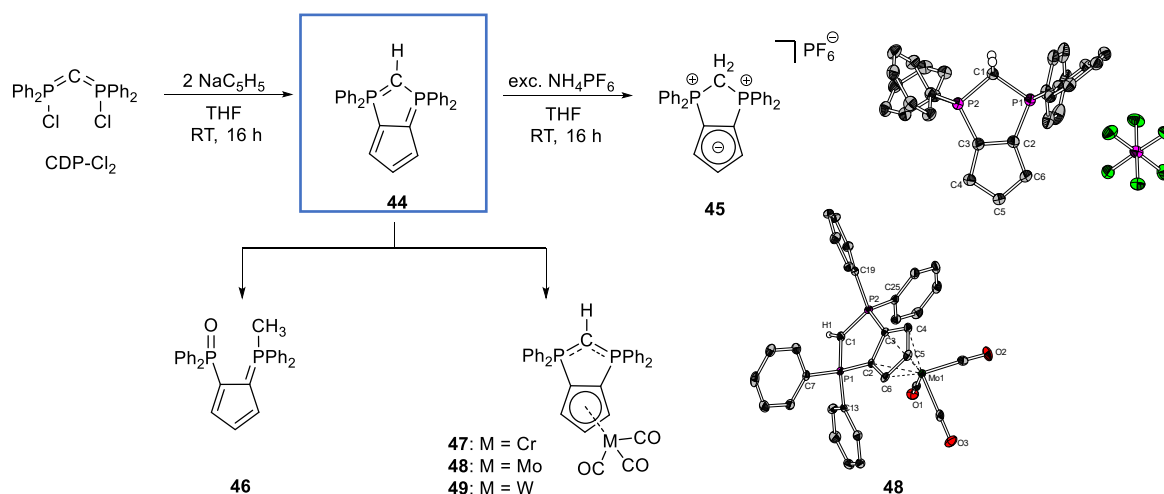


Abbildung 85: Dargestellte phosphorverbrückte *ansa*-Metalloccene und ausgewählte Molekülstrukturen im Festkörper.

Bei der Darstellung von Amido-Komplexen konnte bei der Reaktion mit $\text{Eu}^{\text{III}}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ das Nebenprodukt **37a**, welches Europium(II) als Zentralatom aufwies, strukturell charakterisiert werden. Die *meso*-Form des Lanthan-Komplexes **42a** wurde über eine kinetisch kontrollierte Amineliminierungsreaktion erhalten und röntgenkristallographisch untersucht, wobei im Festkörper eine η^1 - sowie eine η^5 -Koordination der Indenyl-Einheiten vorliegt.

Bei den Untersuchungen zur Darstellung eines carbodiphosphoranverbrückten *ansa*-Metallocens wurde eine unerwartete Nebenreaktion beobachtet. Durch intramolekulare Zyklisierung kam es zur Bildung des protonierten, cyclischen Carbodiphosphorans **44** in Form eines Diphosphols (Schema 122). Die strukturelle Charakterisierung gelang nach Überführen von **44** in eine kationische Spezies **45** mithilfe von NH_4PF_6 . Das Reaktionsverhalten von **44** wurde untersucht und das Hydrolyseprodukt **46** zeigte, dass eine Spaltung an der zentralen PCP-Einheit leicht stattfindet.



Schema 122: Synthetischer Zugang zum Diphosphol **44** und anschließende Reaktion zur kationischen Spezies **45**, zum Hydrolyseprodukt **46** und den Carbonylverbindungen **47-49** auf Basis des Diphosphols **44**.

Weiterhin wurde das Diphosphol **44** mit Carbonylverbindungen der Refraktärmetalle Chrom, Wolfram und Molybdän umgesetzt. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Die Molybdän-Verbindung **48** konnte zudem röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen in den IR-Spektren zeigten, dass das PCP-Rückgrat einen donierenden Charakter aufweist und dies in einer nahezu gleichstarken Metall-Carbonyl-Rückbindung resultierte, wie sie in anionischen Komplexen $[\text{M}\{\text{C}_5\text{H}_5\}(\text{CO})_3]^-$ beobachtet wurde.

Bei der Untersuchung der unterschiedlich elektronenreichen CpPCP-Liganden **17**, **20** und **23** zeigte sich, dass ausschließlich die permethylierte Cp-Einheit ein ausreichendes Donorvermögen aufwies, um die Lithium- **29** sowie die Kalium-Verbindung **30** zu realisieren (Abbildung 86).

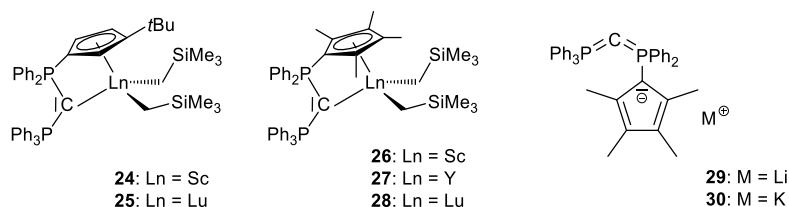


Abbildung 86: CpPCDP-Komplexe des Scandiums und, Yttriums- und Lutetiums **24-28** auf Basis der CpPCDP-Liganden **20** und **23** sowie die dargestellten Alkalimetall-Verbindungen auf Basis von **23**.

Die Metallierung der schwach CH-aciden CpPCP-Liganden $\text{Ph}_3\text{PCHPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}$ **20** und $\text{Ph}_3\text{PCHPh}_2\text{Cp}^{\#}$ **23** erfolgte über Alkaneliminierungsreaktionen ausgehend von reaktiven trialkylsubstituierten Seltenerdmetall-Präkursoren $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$). Die Dialkyl-Komplexe **24-28** (Abbildung 86) liegen als Raumtemperatur-instabile, jedoch bei -30°C lagerbare Verbindungen vor. Eine Reaktivitätsstudie der Dialkyl-Komplexe lieferte Einblick in bestimmte Elementarreaktionen der Katalyse. Der Aktivierungsschritt in der Polymerisationsreaktion von Isopren besteht in der *in situ* Generierung von kationischen Spezies, welche ausgehend von den Dialkyl-Komplexen und $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ dargestellt und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden (Abbildung 87). Die untersuchten Mehrkomponenten-systeme aus den Präkatalysatoren **24**, **25**, **27** oder **28**, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und Tri-*iso*-butylaluminium zeigten mäßige Aktivitäten mit bevorzugter 1,4-*cis*-Selektivität des erhaltenen Polyisoprens (Abbildung 87).

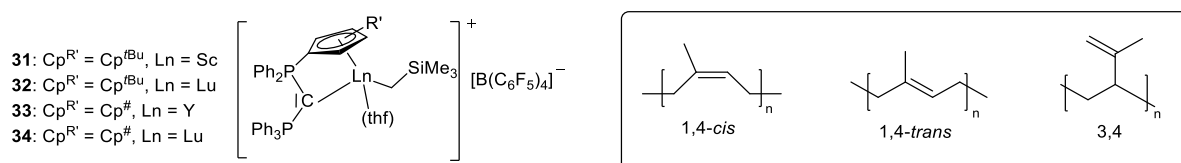


Abbildung 87: Links: Kationische Komplexe **31-34** als wichtige *in situ* generierte Komponente des Katalysatorsystems. Rechts: Mikrostrukturen von Polyisopren, die in einem bestimmten Verhältnis, jeweils ausgehend von einem der Dialkyl-Komplexe **24**, **25**, **27** bzw. **28** erhalten wurden

Im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit wurden Diiminophosphinat-Liganden hinsichtlich ihrer Koordinationschemie gegenüber Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetallen untersucht, wobei vor allem die Synthese von s-Block-Metall-Komplexen im Fokus stand.

Die symmetrische Ausgangsverbindungen $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** und das unsymmetrische Dipp-substituierte $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** wurden über die STAUDINGER-Reaktion dargestellt und in Form farbloser Feststoffe erhalten und eine gute Löslichkeit in gängigen aliphatischen Lösungsmitteln aufweisen.

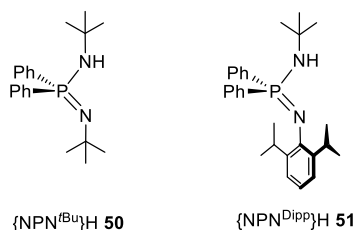


Abbildung 88: Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Diiminophosphinat-Liganden.

Deprotonierungsreaktionen mit $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) lieferten Diiminophosphinato-Komplexe, die zum Teil röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Dabei zeigten sie das typische Strukturmotiv eines viergliedrigen MNPN-Ringsystems.

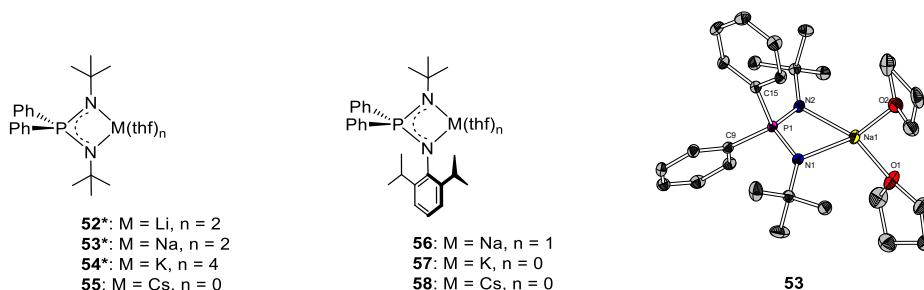
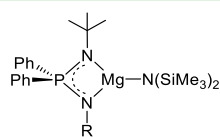


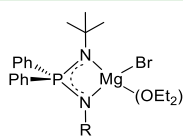
Abbildung 89: Diiminophosphinato-Komplexe ausgewählter Erdalkalimetalle **52** bis **58** und Molekülstruktur des Natrium-Komplexes **53**. * kristallographisch charakterisiert.

In allen Fällen wurde eine Delokalisierung der Elektronendichte über das NPN-Fragment beobachtet. Im Folgenden wurde zunächst evaluiert, inwieweit der sterische Anspruch und die Donoreigenschaften der Diiminophosphinat-Liganden **50** und **51** ausreichen, um homo- und heteroleptische Komplexe der Erdalkalimetalle zu stabilisieren. Es konnte eine Vielzahl von heteroleptischen Diiminophosphinato-Komplexen des Magnesiums und Calciums dargestellt werden (Abbildung 90).

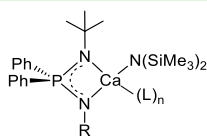
Heteroleptische Komplexe



59: R = *t*Bu
60: R = Dipp

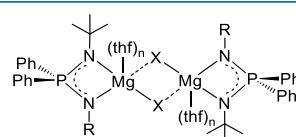


61: R = *t*Bu
62: R = Dipp

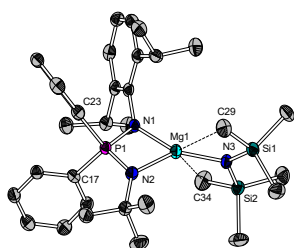


68: R = *t*Bu, L = OEt₂, n = 1
70: R = Dipp, L = thf, n = 2

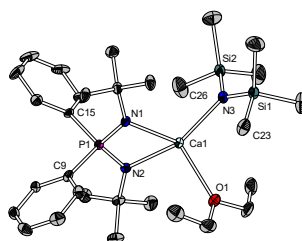
Heteroleptische halogenidoverbrückte Komplexe



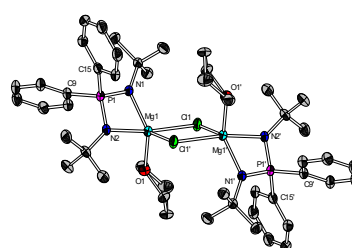
63: R = *t*Bu, X = Br, n = 0
64: R = Dipp, X = Br, n = 0
65: R = *t*Bu, X = Cl, n = 1



60



68



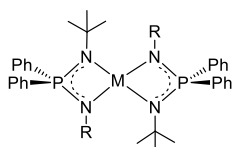
65

Abbildung 90: Synthetisierte heteroleptische Diiminophosphinato-Komplexe des Magnesiums und Calciums sowie ausgewählte Molekülstrukturen im Festkörper von **60**, **65** und **68**.

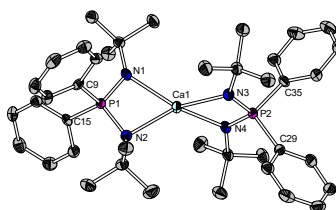
Der heteroleptische Magnesium-Komplex $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **60** mit einem terminalen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden wurde über eine Amineliminierungsreaktion erhalten und strukturell charakterisiert. Dabei zeigte die Molekülstruktur im Festkörper eine verzerrt trigonal-planare Koordination des zentralen Magnesiumatoms. Über eine Methaneliminierung wurden die Magnesium-Komplexe $[\text{Mg}\{t\text{BuN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Br}(\text{OEt}_2)]$ **61** und $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Br}(\text{OEt}_2)]$ **62** erhalten, die durch Erhitzen in die dinuklearen, heteroleptischen Magnesium-Komplexe **63** und **64** überführt werden konnten. Der Calcium-Komplex **68** konnte als heteroleptische Verbindung strukturell charakterisiert werden. In Lösung zeigte der Komplex **68** jedoch keine Langzeitstabilität und es bildete sich stets die homoleptische Calcium-Verbindung **69**. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs im Ligandenrückgrat konnte der heteroleptische Komplex $[\text{Ca}\{\text{DippN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ **70** als farbloser Feststoff isoliert und spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert werden. Bei der versuchten Umsetzung zum Hydrido-Komplex des Calciums wurden Ligandenaustauschreaktionen unter Ausfällung von CaH_2 und Bildung des homoleptischen Calcium-Komplexes **71** beobachtet.

Weitere homoleptische Magnesium-, Calcium- und Strontium-Komplexe auf Basis beider Diiminophosphinat-Liganden konnten durch Einsatz von zwei Äquivalenten des entsprechenden Erdalkalimetall-Präkursors realisiert werden (Abbildung 91).

Homoleptische Komplexe



- 66:** M = Mg, R = *t*Bu **71:** M = Ca, R = Dipp
67: M = Mg, R = Dipp **72:** M = Sr, R = *t*Bu
69: M = Ca, R = *t*Bu **74:** M = Sr, R = Dipp



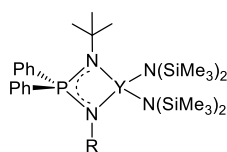
69

LEWIS-basenfreier
Diiminophosphinato-Komplex
des Calciums

Abbildung 91: Homoleptische Diiminophosphinato-Komplexe des Magnesiums und Calciums und Molekülstruktur im Festkörper des LEWIS-basenfreien Komplexes **69**.

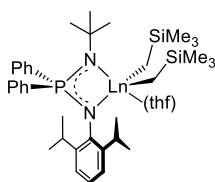
Als geeignete Syntheserouten zur Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle erwiesen sich die Amin- und Alkaneliminierungsreaktion. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl an Seltenerdmetall-Komplexe erhalten (Abbildung 92).

Amineliminierung

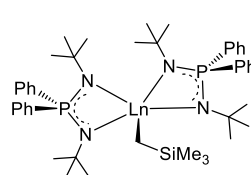


- 77:** R = *t*Bu, Ln = Y
78: R = Dipp, Ln = La
79: R = Dipp, Ln = Ce
80: R = Dipp, Ln = Nd

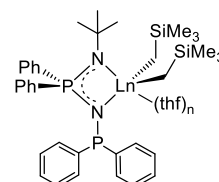
Alkaneliminierung



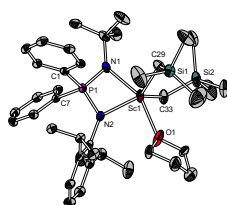
- 81:** Ln = Sc
82: Ln = Y
83: Ln = Lu



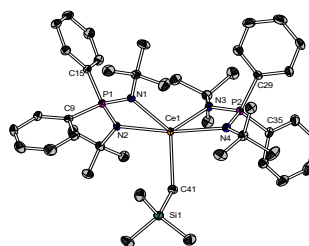
- 84:** Ln = Ce
85: Ln = Lu



- 87:** Ln = Sc
88: Ln = Y



81



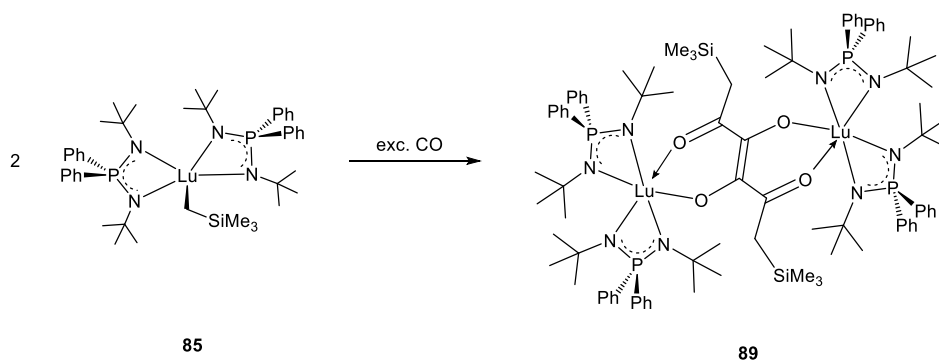
84

Abbildung 92: Synthetisierte Diiminophosphinato-Komplexe ausgewählter Seltenerdmetalle und repräsentative Beispiele der Molekülstrukturen im Festkörper von **81** und **84**.

Eine charakteristische Eigenschaft von Seltenerdmetall(III)-Ionen ist das Bestreben hohe Koordinationszahlen anzunehmen, um eine sterische und elektronische Absättigung zu erreichen. Für die Diamido-Komplexe **77-80** sowie die Dialkyl-Komplexe **81-83** konnte eine Stabilisierung durch die chelatisierenden Diiminophosphinat- und Amido- bzw. Alkyl-Liganden erreicht werden, wobei bei Letzteren die zusätzliche Koordination eines THF-Moleküls strukturell nachgewiesen wurde (Abbildung 92). Untersuchungen der Koordinationsmodi der Scandium- bzw. Yttrium-

Verbindung **87** bzw. **88** basierend auf einem *N-tert*-butyl-*N'*-phosphanyl-substituierten Diiminophosphinat-Liganden zeigten, dass dieser *N,N'*-chelatisierend an das Seltenerdatom koordinierte.

Der Lutetium-Komplex $[\text{Lu}\{\textit{tBuN-PPh}_2\text{-N}\it{tBu}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ **85** war reaktiv gegenüber Kohlenstoffmonoxid. Der interessante Endiondiolat-Komplex **89** wurde mittels NMR- und IR-spektroskopischer Methoden charakterisiert (Schema 123) und der Mechanismus der C=C-Kupplungsreaktion diskutiert.



Schema 123: Darstellung des CO-Insertionsprodukts **89**.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene zwitterionische P-C- und P-N-Liganden vorgestellt, die sich wieder einmal als vielfältige Template für die metallorganische Chemie elektronenarmer Metalle bewiesen haben.

V

Summary

In this thesis the coordination chemistry of cyclopentadienylidenephosphorane and diiminophosphinate ligands with selected s- and f-block metals was investigated.

The first chapter focused on the formation of zwitterionic half-sandwich complexes, *constrained-geometry* complexes and phosphorus bridged *ansa*-metallocenes based on different cyclopentadienylidenephosphorane ligands (figure 1). The steric demand of the Cp unit, the substituents at the phosphorus atom or the additional donor unit was modified.

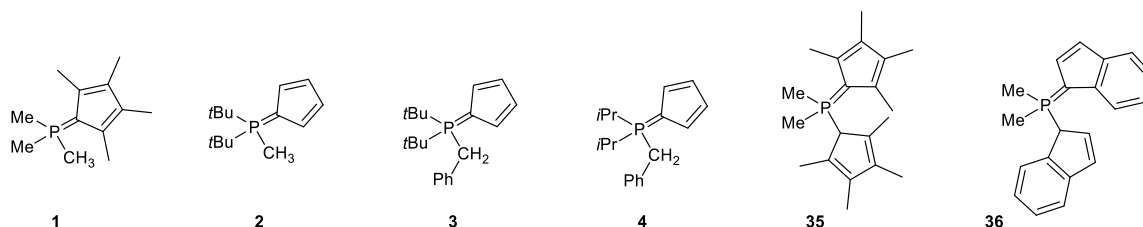
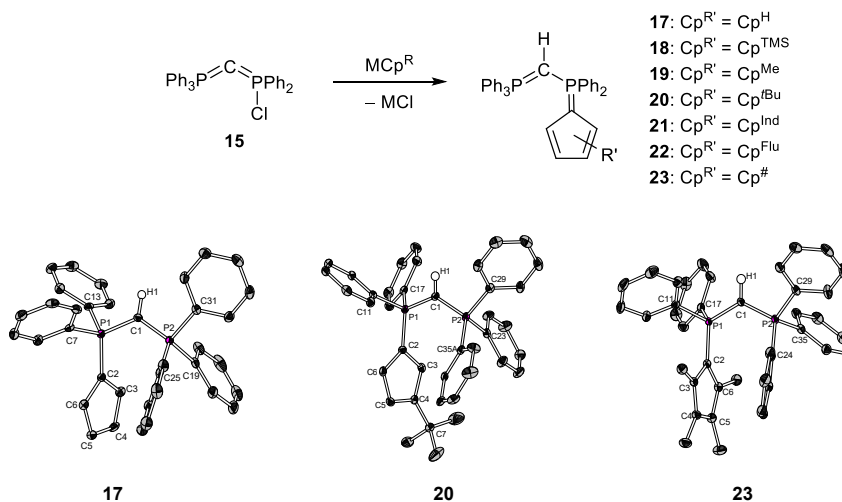


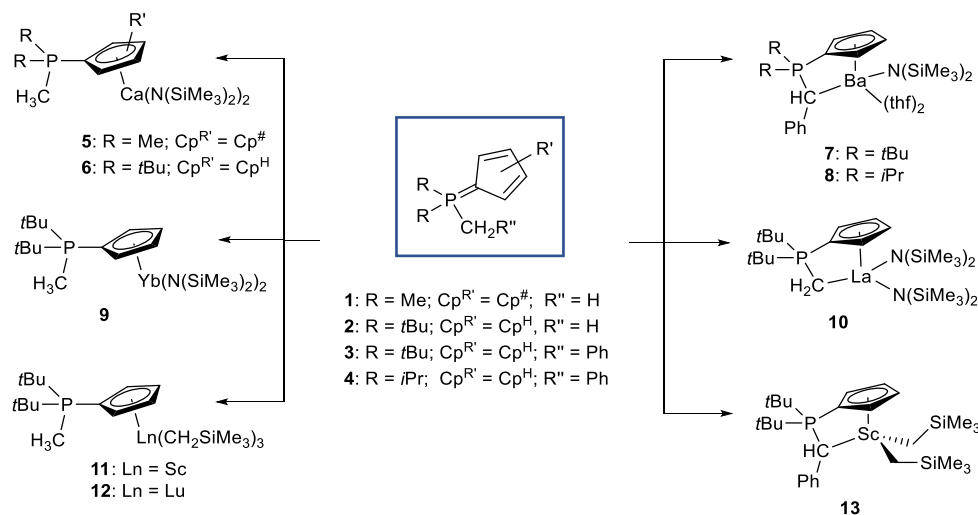
Figure 1: Investigated cyclopentadienylidenephosphoranes.

For the first time cyclopentadienyl substituted ligand systems have been developed for the preparation of *constrained-geometry* complexes, which have a carbodiphosphorane unit (CpPCDP) as bridging donor function. For the introduction of the Cp unit, the chloro substituted carbodiphosphorane **15** became a suitable starting compound due to its electrophilic phosphorus (scheme 1).



Scheme 1: Phosphorylides **17-23** with a PCP backbone and molecular structures of **17**, **20** and **23** in solid state.

Investigations of the coordination chemistry of phosphorylides **1-4** with alkaline earth metals revealed that the donor capacity of the substituted and unsubstituted Cp units of ylides **1** and **2** led to zwitterionic half-sandwich complexes of calcium **5** and **6** (scheme 2, left). Despite the use of the more reactive dialkyl precursors of scandium and lutetium, reaction of phosphorylide **2** yielded in zwitterionic half-sandwich complexes **11** and **12**. No alkane elimination reaction occurred.



Scheme 2: Half-sandwich complexes (left) and monoanionic (right) coordination modes of the CpPC compounds.

In case of the benzyl substituted phosphorylide **3** amine elimination reactions resulted in the barium complexes **7** and **8**, which could not be isolated due to equilibrium reactions. In contrast, La(N(SiMe₃)₂)₃ with its high N-basicity was able to deprotonate the phosphorus-bonded methyl group of phosphorylide **2**. Due to additional coordination of two sterically demanding amido ligands, stabilization as a mononuclear lanthanum complex **10** was realized. The scandium complex **13** could be isolated, but showed distinct thermal instability with respect to the further elimination of SiMe₄. The phosphorus bridged *ansa*-metallocenes of selected alkaline earth and rare earth metals **37-43** were obtained by amine and alkane elimination reactions (figure 2).

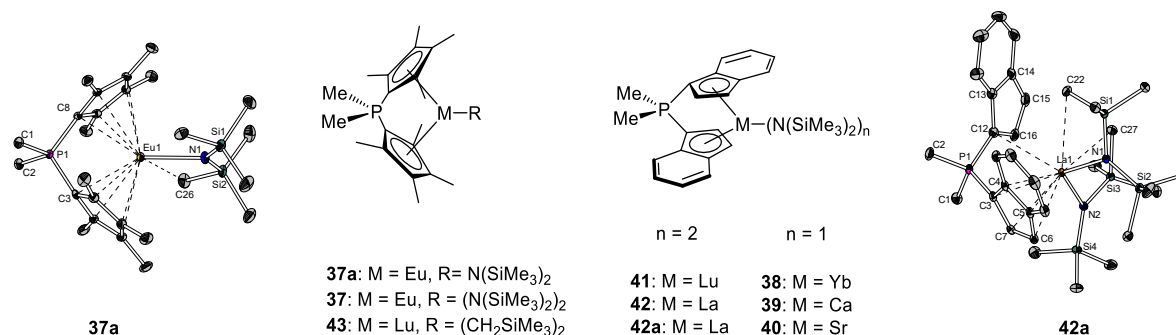
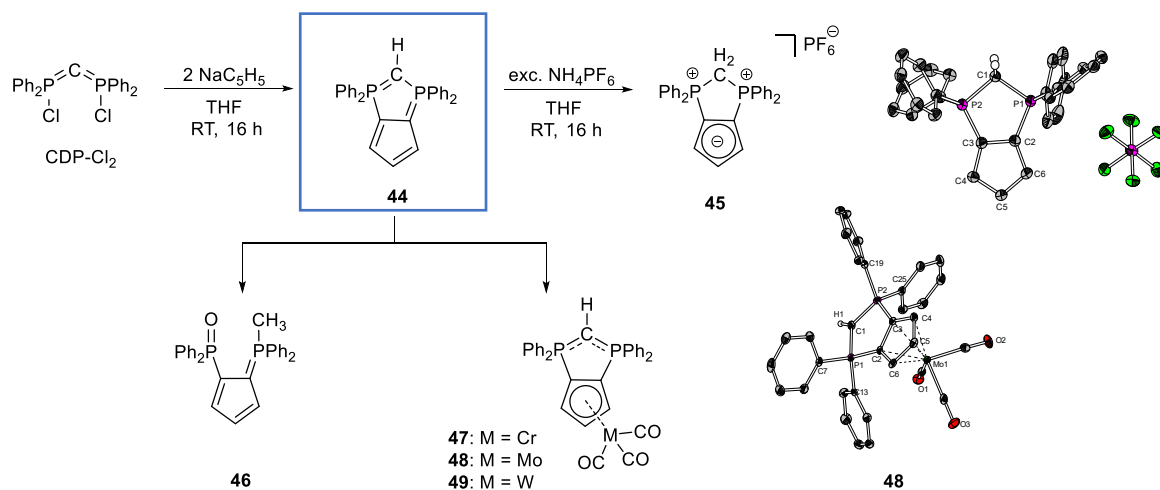


Figure 2: Phosphorus bridged *ansa*-metallocenes and selected molecular structures in solid state.

The *meso* form of the lanthanum complex **42a** was synthesized by a kinetically controlled reaction. In solid state a η^1 - and a η^5 -coordination of the indenyl units was observed. After conversion of **36** with $\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, the by-product **37a** with a central europium(II) atom was obtained and characterized by X-ray crystallography.

An unexpected side reaction was observed in the course of the investigations on the synthesis of a carbodiphosphorane bridged *ansa*-metallocene. Intramolecular cyclisation led to the formation of a protonated cyclic carbodiphosphorane **44** as a diphosphole. The structural characterization was achieved after converting **44** with NH_4PF_6 into a cationic species **45** (scheme 3). The reaction behavior of **44** was investigated and the hydrolysis product **46** showed an easy cleavage at the central PCP unit.



Scheme 3: Synthetic route to diphosphole **44** and subsequent reaction to cationic species **45**, hydrolysis product **46** and carbonyl compounds **47-49** based on diphosphole **44**.

Moreover, diphosphole **44** was converted with carbonyl compounds of the refractory metals chromium, tungsten and molybdenum. The characterization was performed by NMR and IR spectroscopy as well as mass spectrometry. Further, the molybdenum compound **48** was examined by X-ray crystallography. The wave numbers of the CO stretching vibrations within the IR spectra indicate that the PCP backbone has a donating character which results in an almost equally strong metal-carbonyl bond as found in anionic complexes $[\text{M}\{\text{C}_5\text{H}_5\}(\text{CO})_3]^-$.

The investigation of the CpPCP ligands **17**, **20** and **23**, with a variation of electron richness, showed that only the permethylated Cp unit had sufficient donor capacity to realize a lithium **29** and a potassium compound **30** (figure 3).

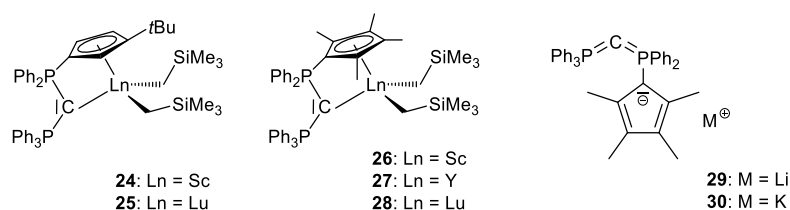


Figure 3: CpPCDP complexes of scandium, yttrium and lutetium **24-28** based on the CpPCDP ligands **20** and **23** and the alkali metal compounds based on **23**.

The metalation of the weakly CH-acidic CpPCP ligands Ph₃PCHPh₂Cp^{tBu} **20** and Ph₃PCHPh₂Cp[#] **23** was obtained by alkane elimination reactions starting from reactive trialkyl rare earth metal precursors [Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (Ln = Sc, Y, La).

The dialkyl complexes **24-28** (figure 3) are thermally unstable compounds at room temperature but can be stored at -30 °C. A reactivity study of the dialkyl complexes provided insight into certain elementary reactions of catalysis. The active step in the polymerization reaction of isoprene is the *in situ* formation of cationic species. These are derived from the dialkyl complexes with [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] and were identified by NMR spectroscopy. The investigated multicomponent systems from the precatalysts **24**, **25**, **27** or **28**, [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] and tri-*iso*-butylaluminium showed moderate activities with preferred 1,4-*cis* selectivity of the obtained polyisoprene (figure 4).

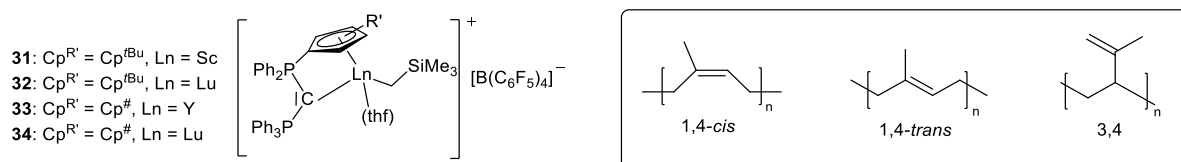


Figure 4: Left: Cationic complexes **31-34** as significant *in situ* generated components of the catalyst system. Right: Microstructures of polyisoprene obtained from one of the dialkyl complexes **24**, **25**, **27** and **28**, respectively.

In the second chapter of the present work, diiminophosphinate ligands were investigated regarding their coordination chemistry with alkali, alkaline earth and rare earth metals, with a main focus on the synthesis of s-block metal complexes.

The symmetrical starting compound $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{tBu}}\}$ **50** and the asymmetrical dipp-substituted $\text{H}\{\text{NPN}^{\text{Dipp}}\}$ **51** were obtained by STAUDINGER reaction as colorless solids with good solubility in common aliphatic solvents.

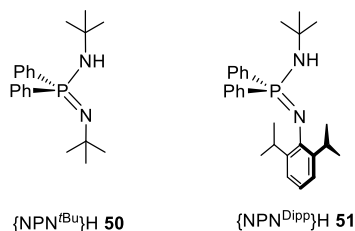


Figure 5: Investigated diiminophosphinate ligands.

All deprotonation reactions with $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) resulted in diiminophosphinato complexes, partly characterized by X-ray crystallography. They showed the typical structural motif of a four-membered MNPN ring system (figure 6).

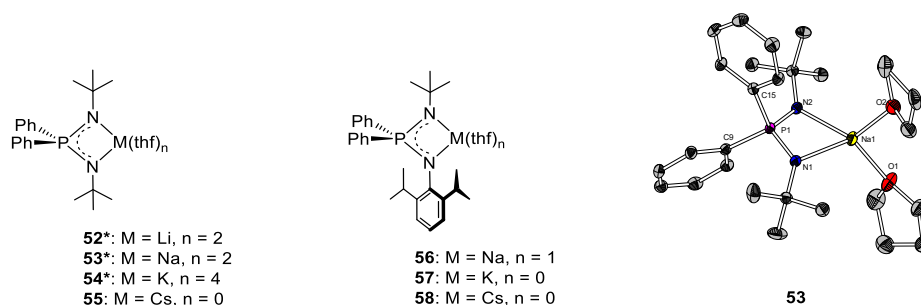


Figure 6: Diiminophosphinato complexes of selected alkaline earth metals **52-58** and molecular structure of the sodium complex **53**. * crystallographically characterized.

In all cases a delocalized electron density over the NPN fragment was observed. Moreover it was evaluated how far the steric demand and the donor properties of the diiminophosphinate ligands **50** and **51** are sufficient to stabilize homo- and heteroleptic complexes of the alkaline earth metals. A series of heteroleptic diiminophosphinato complexes of magnesium and calcium could be obtained (figure 7).

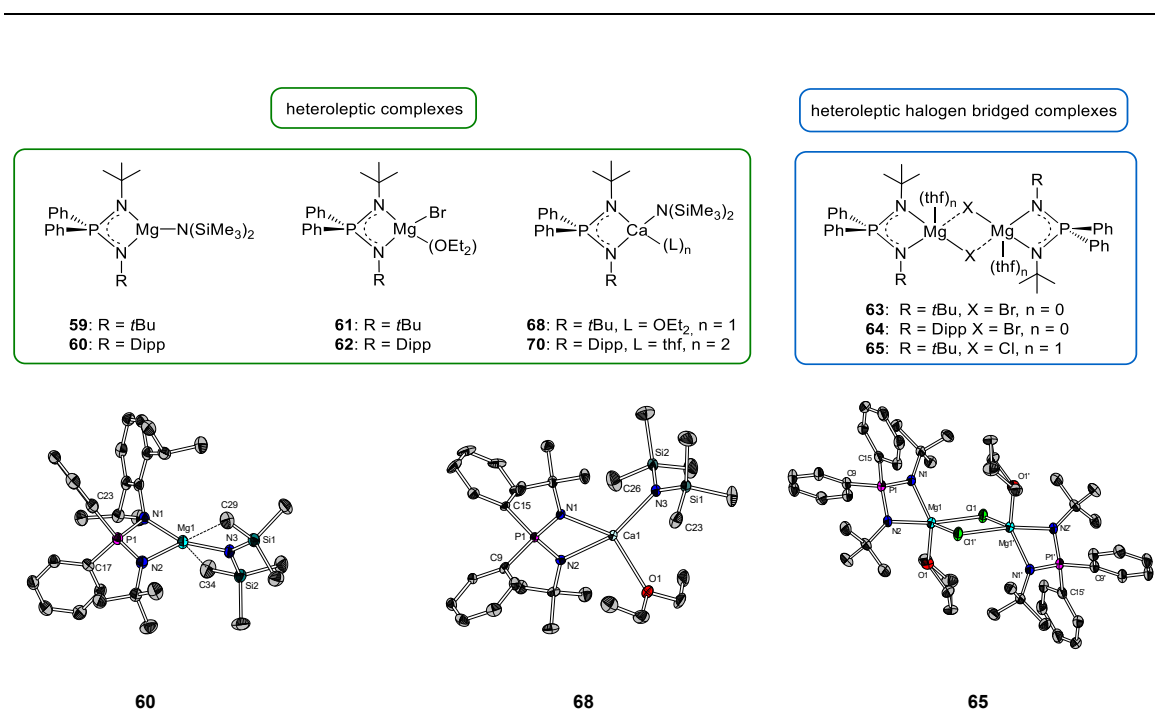


Figure 7: Synthesized heteroleptic diiminophosphinato complexes of magnesium and calcium with selected molecular structures of **60**, **65** and **68** in solid state.

The heteroleptic magnesium complex $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **60** with a terminal bis(trimethylsilyl)amido ligand was synthesized by an amine elimination reaction and structurally characterized. The molecular structure in solid state showed a distorted trigonal-planar coordination of the central magnesium atom. The magnesium complexes $[\text{Mg}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Br}(\text{OEt}_2)]$ **61** and $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Br}(\text{OEt}_2)]$ **62** were obtained by methane elimination, which could be converted into dinuclear, heteroleptic magnesium complexes **63** and **64** by heating. The heteroleptic calcium complex **68**, which was not stable in solution was structurally characterized. By increasing the steric demand of the ligand backbone, the heteroleptic complex $[\text{Ca}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ **70** was isolated as a colorless solid and characterized by NMR spectroscopy as well as elemental analysis. However, ligand exchange reactions with precipitation of CaH_2 and formation of the homoleptic calcium complex **71** was observed during the attempted synthesis to a calcium hydrido complex. Further homoleptic magnesium, calcium and strontium complexes based on both diiminophosphinate ligands were realized by using two equivalents of the corresponding alkaline earth metal precursor (figure 8).

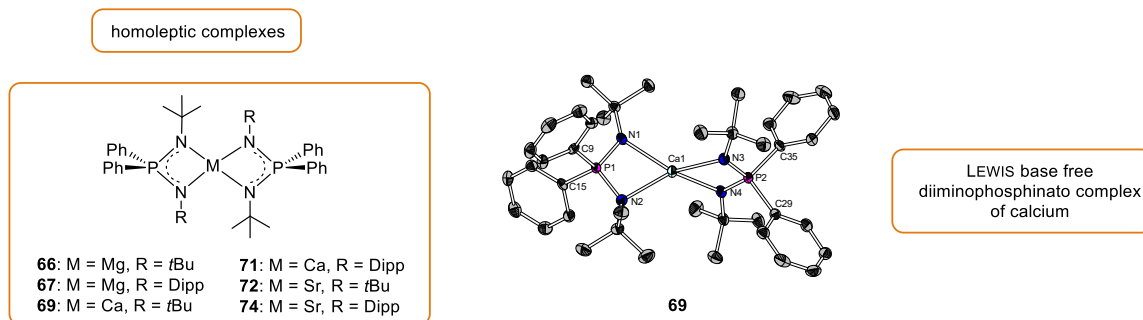


Figure 8: Homoleptic diiminophosphinato complexes of magnesium and calcium and molecular structure of the LEWIS base free complex **69**.

By amine and alkane elimination reactions the synthesis of diiminophosphinato complexes of rare earth metals was realized. This led to a variety of different rare earth metal complexes (figure 9).

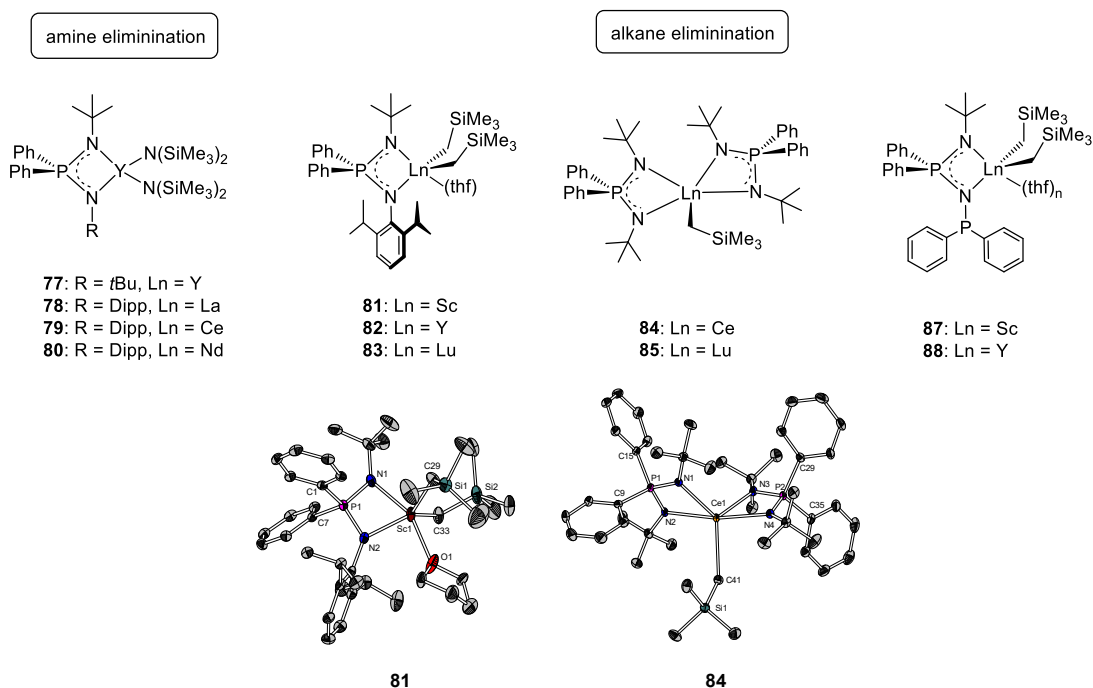
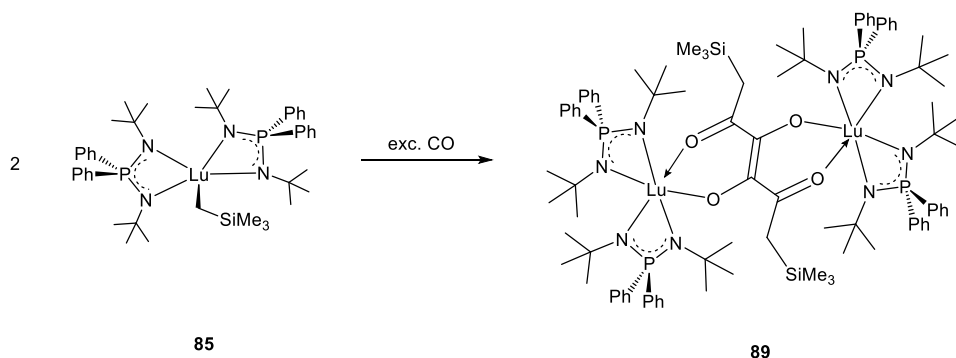


Figure 9: Synthesized diiminophosphinato complexes of selected rare earth metals and representative examples of the molecular structures of the alkyl rare earth metal complexes **81** and **84**.

A characteristic property of rare earth metal(III) ions is the attempt to assume high coordination numbers to achieve steric and electronic saturation. The diamido complexes **77-80** and the dialkyl complexes **81-83** were stabilized by the chelating diiminophosphinate ligands. An additional coordination of a THF molecule was structurally confirmed for complex **81** (figure 9). Studies of the coordination modes of the scandium and yttrium compound **87** and **88**, respectively, based on an *N*-tert-butyl-*N'*-phosphanyl-substituted diiminophosphinate ligand showed that the ligand coordinated *N,N'*-chelating to the rare earth metal.

The alkyl lutetium complex $[\text{Lu}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ **85** was reactive towards carbon monoxide. The interesting endiondiolate complex **89** was characterized by NMR and IR spectroscopic methods (scheme 4).



Scheme 4: CO insertion product **89**.

In the present work, various zwitterionic P-C and P-N ligands were presented which once again proved to be interesting templates for the organometallic chemistry of electron-poor metals.

VI

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

Alle Reaktionen mit sauerstoff- und/oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden nach Standard-SCHLENK-Techniken unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Benutzung bei 140 °C gelagert, im Feinvakuum ausgeheizt und mit Inertgas geflutet. Verwendeter Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0, Fa. PraxAir) wurden direkt aus der Hausleitung verwendet, verwendetes Argon (Reinheitsgrad 5.0) wurde aus einer Gasflasche bezogen. Das Feinvakuum wurde von einer Drehschieberölpumpe der Fa. VACUUBRAND, Typ RZ 6 gewährleistet.

Die Lagerung, Einwaage und die Vorbereitung für die analytischen Charakterisierungen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte in Gloveboxen der Fa. mBRAUN vom Typ *Lab Master 130* oder *Lab Master^{pro} sp ECO* unter Stickstoffatmosphäre.

Verwendete Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften^[460] absolutiert und in Edelstahlsäulen über Aluminiumoxid / Molsieb 3 Å / *R3-11G*-Katalysator (Fa. BASF) gelagert. Deuterierte Lösungsmittel wurden mit einer K/Na -Legierung (C₆D₆, THF-*d*₈, Toluol-*d*₈) oder durch Lagerung über Molsieb 4 Å (CDCl₃, CD₂Cl₂) getrocknet.

1.1 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt: 1,2-Epoxybutan, BaI₂, *n*BuLi in *n*Hexan (2.42 oder 2.90 M), CaI₂, HN(SiMe₃)₂, MeI, MeMgBr, PhLi in *n*Bu₂O (1.43 M), Ph₂PCl, PPh₃, SrI₂. Die Konzentration der Lithiumorganyle und des GRIGNARD-Reagenz wurde mittels Titration mit *sec*-Butanol und 2,2'-Bipyridin als Indikator bestimmt.^[461]

CCl₄, PCl₃, PhSiH₃ und Me₃SiCl wurden zur Aufreinigung destilliert. KH wurde als Suspension in Paraffinöl bezogen und von diesem durch wiederholtes Waschen mit Pentan befreit.

Folgende Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert oder vor Verwendung getrocknet und freundlicherweise vom Arbeitskreis zur Verfügung gestellt: [Ba(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂]^[462], BnK^[463], Cs(N(SiMe₃)₂)^[464], [CeCl₃(dme)]^[465], K(N(SiMe₃)₂)^[67],

LiC₅H₄Me^[466], LiC₅H₄*t*Bu^[466], Li(N(SiMe₃)₂)^[467], LnCl₃ (Ln = Y, La)^[423], Ln(N(SiMe₃)₂)₃ (Ln = Ce, Eu, Nd, Sm)^[423], [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Cr, Mo, W)^[467], Mg(N(SiMe₃)₂)₂^[468], [MeMgCl(thf)₂]^[467], NaC₅H₅^[469], Pb(N(SiMe₃)₂)^[470], H{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu}^[77], [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]^[471], Sr(N(SiMe₃)₂)₂^[408], [YCl₃(dme)₂]^[465].

Folgende Verbindungen wurden nach oder angelehnt an Literaturvorschriften synthetisiert: H₃C-PMe₂-C₅Me₄^[74] **1**, C(PPh₂Cl)₂^[240], Ca(N(SiMe₃)₂)₂^[119,372], KC₅H₄SiMe₃^[472], [La{Me₂P(Ind)₂}(N(SiMe₃)₂)] **42**^[116], LiC₅Me₄H^[466], LiCH₂SiMe₃^[473], LiC₉H₇^[474], LiC₁₃H₈^[475], Ln(N(SiMe₃)₂)₃ (Ln = La, Y, Lu)^[476], [Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (Ln = Sc^[477], Y, Lu^[478]), Me₂PCl^[467], Me₂P(C₅Me₄H)(Cp[#]) **35**^[116], Me₂P(IndH)(Cp^{Ind}) **36**^[116], Na(N(SiMe₃)₂)^[467], PhCH₂-PR₂-C₅H₄ (R = *t*Bu₂ **3**, *i*Pr **4**)^[113], Ph₂PNH*t*Bu^[479], P(NMe₂)₃^[480], *t*BuN₃^[481], *t*BuPCl₂^[476], *t*Bu₂PCl^[476], [Yb(N(SiMe₃)₂)₂(thf)₂]^[482].

Abgewandelte Literatursynthesen werden durch Quellenangabe bei der Beschreibung der Synthesen gekennzeichnet.

1.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie standen folgende Geräte für die entsprechend aufgelisteten Kerne zur Verfügung:

BRUKER *AVANCE II 300*: ¹H (300.1 MHz), ¹³C (75.5 MHz), ¹⁹F (282.4 MHz).

BRUKER *AVANCE III HD 250*: ³¹P (101.3 MHz).

BRUKER *AVANCE III HD 300*: ¹H (300.1 MHz), ¹³C (75.5 MHz), ³¹P (121.5 MHz), ¹¹B (160.5 MHz), ⁷Li (116.7 MHz).

Alle ¹³C-NMR-, ¹⁹F-NMR-, ³¹P-NMR- und ¹¹B-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt und soweit nicht anders erwähnt bei Raumtemperatur (300 K) gemessen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf die δ-Skala. Die Kalibrierung der ¹¹B-NMR-, ⁷Li-NMR-, ¹⁹F-NMR- und ³¹P-NMR-Skala erfolgte extern, wobei eine 15%ige Lösung von [BF₃·Et₂O] in CDCl₃ (¹¹B), eine Lithiumhydroxidlösung (1 M) in D₂O (⁷Li), Trifluormethan (¹⁹F) und 85%ige Phosphorsäure (³¹P) eingesetzt wurden. Die ¹H-NMR-Spektren wurden auf die Restprotonensignale der Lösungsmittel als internen Standard kalibriert (C₆D₆: 7.16 ppm, CDCl₃: 7.26 ppm, CD₂Cl₂: 5.32 ppm, THF-*d*₈: 1.72 ppm, Toluol-*d*₈: 2.08).^[483] Die ¹³C-NMR-Spektren wurden anhand der Lösungsmittelsignale als internem Standard kalibriert (C₆D₆: 128.06 ppm, CDCl₃: 77.16 ppm, CD₂Cl₂: 53.84 ppm, THF-*d*₈: 25.31 ppm, Toluol-*d*₈: 137.48 ppm).^[483] Vielfach wurden 2D-NMR-spektroskopische Methoden (COSY, HMQC, HMBC) für die bessere Zuordnung der Signale sowie APT-Experimente für ¹³C-NMR-Messungen verwendet. Die Kopplung zwischen

zwei Kernen A und B über n Bindungen werden durch die Kopplungskonstante der Form ${}^nJ_{AB}$ in Hertz (Hz) angegeben. Für die Multiplizitäten der Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, sept = Septett, m = Multipllett, br s = breites Singulett, dd = Dublett vom Dublett.

Indizierung der Kerne

Für die Auswertung der NMR-Spektren wurden die Molekülgruppen durchnummeriert (Abbildung 93). Können die Protonen oder Kohlenstoffatome im aromatischen Bereich nicht eindeutig zugeordnet werden, wird darauf hingewiesen, dass diese von der Indenyl- bzw. Fluorenyleinheit stammen (H_{Ind}/H_{Flu} bzw. C_{Ind}/C_{Flu}). Zur Auswertung wurde das Programm TopSpin 3.0 verwendet.

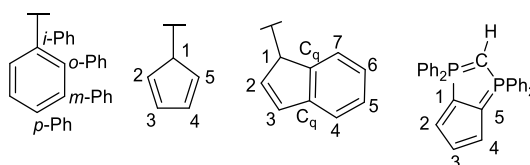


Abbildung 93: Indizierungsschema.

1.3 Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Aufnahmen der IR-Spektren der luft- und / oder feuchtigkeitsempfindlichen Proben erfolgte in Substanz unter Inertgasatmosphäre in einer Glovebox. Die Messungen wurden an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Modells Alpha-P der Fa. BRUKER durchgeführt.

Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Auswertung erfolgte mittels des Programms OPUS 6.5.^[484] Die jeweilige Intensität der Absorptionsbande wird durch folgende Abkürzungen beschrieben: w: schwach, m: mittelstark, s: stark, vs: sehr stark, wobei die Spektren auf die intensitätsstärkste Bande genormt wurden.

1.4 Elementaranalysen (CHN)

Die Elementaranalysen erfolgten durch die zentrale Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Elementaranalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die Messungen wurden an einem CHN(S) vario MICROcube der Fa. ELEMENTAR durchgeführt. Die Probenvorbereitung der luft- und / oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen fand unter Inertgasatmosphäre innerhalb einer stickstoffgefluteten Glovebox statt. Dazu wurden die Proben in

Zinntiegel eingewogen, welche durch Kaltverschweißen verschlossen wurden. Die Angaben erfolgen jeweils in Massenprozent. Abweichungen von berechneten Werten, im Speziellen zu niedrige Kohlenstoffwerte, können auf unvollständige Verbrennung (Bildung von Carbiden) zurückgeführt werden.

1.5 Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Chromatographie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Felddesorptions-Massenspektren (LIFDI – *liquid injection field desorption ionization*) und Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EI – *electron impact*) wurden an einem AccuTOF-GCv Spektrometer der Fa. JOEL aufgenommen. Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI – *electrospray ionization*) erfolgten an einem LTQ-FT Ultra Spektrometer der Fa. THERMO FISHER SCIENTIFIC. Die Probenvorbereitung der luft- und / oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen fand unter Inertgasatmosphäre innerhalb der Glovebox statt. EI-Proben wurden in Substanz in Tiegel überführt und anschließend in Probenvials unter Inertgasatmosphäre bis zur Messung gelagert. Für LIFDI und ESI-Messungen wurden die Substanzen in absolutierten Lösungsmitteln (DCM, THF oder Toluol) gelöst und mit einer ungefähren Konzentration von 0.1 mg/mL in Probenvials überführt. Bei hochaufgelösten Massenspektren wird das Signal mit der höchsten Intensität des Isotopenmusters angegeben.

1.6 Kristallstrukturanalyse (XRD)

Geeignete Einkristalle wurden von der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg von Dr. K. HARMS, M. MARSCH oder R. RIEDEL vorbereitet und vermessen. Die Messungen wurden an Flächendetektordiffraktometersystemen (*fixed chi* D8 Quest, Fa. BRUKER; StadiVari, Fa. STOE) bei 100 K durchgeführt. Als Strahlenquelle diente eine *Microfocus Source* der Fa. INCOATEC (D8 Quest, Mo K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) oder der Fa. XENOCs (StadiVari, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm bzw. Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 154.178$ pm). Für die Bestimmung der Zelle, Integration, Datenreduktion sowie Absorptionskorrekturen wurden folgende Programme verwendet: BRUKER Instrument Service, SAINT^[485], APEX2^[486], APEX3^[487] sowie SADBS^[488] oder TWINABS^[489] (Fa. BRUKER) bzw. X-AREA^[490], X-RED^[490] und LANA^[491] (Fa. STOE). Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte durch VENKER in der eigenen Arbeitsgruppe mittels der Programme Sir92^[492], Sir2014^[493], Superflip^[494] oder ShelXT^[495] bzw. ShelXL^[496], wobei die Benutzeroberfläche WinGX^[497] verwendet wurde. Zur Überprüfung der Kristallstrukturen wurde das Programm

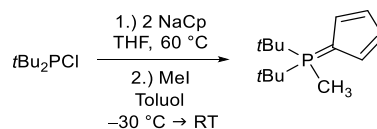
PLATON^[498] verwendet. Abgesehen von den Wasserstoffatomen wurden die Lagen aller Atome generell anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome die maßgeblich für die Molekülstruktur sind, wurden in der Differenzfourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Die Positionen der restlichen kohlenstoffgebundenen Protonen wurden unter Einbeziehung der Elektronendichte und des Torsionswinkels berechnet und isotrop verfeinert. Das Programm DIAMOND 4.0^[499] wurde zur graphischen Darstellung der Molekülstrukturen verwendet. Zur besseren Übersichtlichkeit sind kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome nur gezeigt, wenn sie zum Verständnis der Struktur beitragen. In den Kristall eingebaute Lösungsmittelmoleküle sowie fehlgeordnete Gruppen der Molekülstrukturen werden der Übersicht halber ebenfalls nicht gezeigt, allerdings im Kristallographischen Anhang erläutert.

2 Beschreibung der Synthesen

2.1 Darstellung von cyclopentadienylsubstituierten Komplexen

2.1.1 Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexen

Darstellung von $\text{H}_3\text{C-P}^{\text{H}}\text{tBu}_2\text{-Cp}$ ^[77] **2**



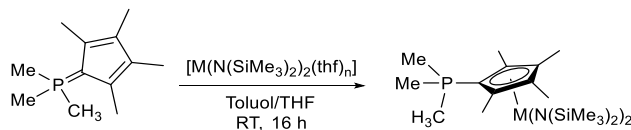
NaC_5H_5 (4.92 g, 5.59 mmol, 2.00 eq) wurde in THF (60 mL) gelöst und mit tBuCl_2 (5.05 g, 2.80 mmol, 1.00 eq) versetzt. Nach 16 h Rühren bei 60 °C wurde das Lösungsmittel im FV vollständig entfernt und der rosa Rückstand in Toluol (50 mL) aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde auf –30 °C gekühlt und langsam MeI (4.05 g, 2.90 mmol, 1.02 eq) zugetropft. Es wurde für weitere 16 h gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf RT erwärmte. Nach Filtration über Celite[®] wurde mit Toluol (3 x 5 mL) gewaschen und das Filtrat im FV komplett eingengt.

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.86 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.2 Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.02 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 11.4 Hz, 3H, PCH_3), 6.53-6.56 (m, 2H, 2,5- C_5H_4), 7.01-7.05 (m, 2H, 3,4- C_5H_4) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 55.8 Hz, PCH_3), 27.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.7 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 45.6 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 76.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 98.0 Hz, 1- C_5H_4), 113.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 16.6 Hz, 2,5- C_5H_4), 114.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.9 Hz, 3,4- C_5H_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 30.8$ ppm.

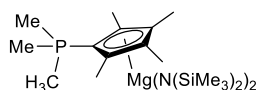
Darstellung von $[\text{M}\{\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, $\text{M} = \text{Mg, Ca 5, Sr, Ba}$



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#$ (1.00 eq) und $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_n]$ (1.0 eq) wurden vorgelegt und in Toluol/THF (8 mL, 3/1) gelöst. Nach 16 h Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der hellgelbe Rückstand mit *n*Pentan (2 x 3 mL) gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde das Produkt als schwach gelber Feststoff erhalten.

Versuch der Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$



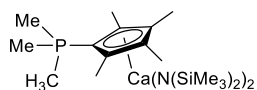
$\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#$ (80mg, 0.41 mmol, 1.0 eq).

$\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (140 mg, 0.408 mmol, 1.0 eq).

Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte eine selektive Reaktion, nach der Aufarbeitung konnte nur der Neutralligand erhalten werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol / THF (3/1), 300 K): $\delta = 4.7$ (Produkt) ppm.

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 5



$\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#$ (100 mg, 0.509 mmol, 1.00 eq).

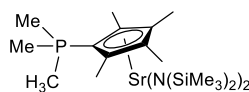
$\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (165 mg, 0.459 mmol, 0.90 eq).

Ausbeute: 213 mg, 0.382 mmol, 75%.

^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = 0.18$ (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.22 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, 9H, CH_3), 2.19 (s, 6H, 3,4- C_5Me_4), 2.24 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = 6.2$ (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 11.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 14.3 (s, 3,4- C_5Me_4), 15.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57.8$ Hz, CH_3), 117.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 119.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, 2,5- C_5Me_4) ppm. Die Resonanz für 1- C_5Me_4 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -2.6$ ppm.

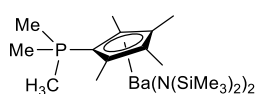
Versuch der Darstellung von $[\text{Sr}\{\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 

$\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#$ (80 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq).

$\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (173 mg, 0.423 mmol, 1.0 eq).

Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte lediglich eine unselektive Reaktion.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol / THF (3/1), 300 K): $\delta = -2.6, 1.1, 5.3, 7.4, 16.2$ ppm.

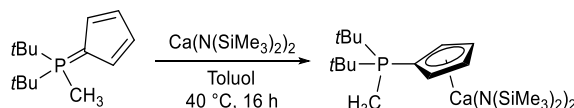
Versuch der Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 

$\text{H}_3\text{C-PMe}_2\text{-Cp}^\#$ (80 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq).

$[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (246 mg, 0.408 mmol, 1.0 eq).

Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte eine selektive Reaktion. Nach der Aufarbeitung konnte lediglich der Neutralligand erhalten werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol/ THF (3/1), 300 K): $\delta = 4.5$ (Produkt) ppm.

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{CH}_3\text{-PtBu}_2\text{-Cp}^\#\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 6

$\text{H}_3\text{C-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (104 mg, 0.464 mmol, 1.00 eq) wurde mit $\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (173 mg, 0.482 mmol, 1.04 eq) zusammen eingewogen und in Toluol (8 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der leicht gelbe Feststoff mit *n*Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

Ausbeute: 168 mg, 0.287 mmol, 62%.

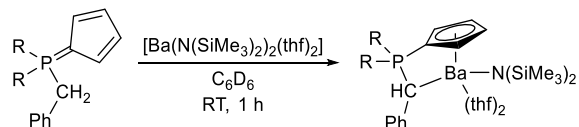
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.57$ (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.77 (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.6$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.06 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11.3$ Hz, 3H, PCH_3), 6.16-6.21 (m, 2H, 3,4- C_5H_4), 6.40-6.44 (m, 2H, 2,5- C_5H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 1.7$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.4$ Hz, PCH_3), 6.7 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 26.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 0.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 45.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 108.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 85.3$ Hz, 1- C_5H_4), 113.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, 2,5- C_5H_4), 115.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, 3,4- C_5H_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 33.7$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{61}\text{CaN}_2\text{PSi}_4$, ber. (gef.) in %: C 53.37 (54.18), H 10.51 (10.76).

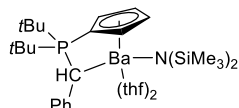
Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{PhCH-PR}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$, $\text{R} = t\text{Bu}, i\text{Pr}$



Allgemeine Synthesevorschrift:

In einem NMR-Röhrchen wurden $\text{PhCH}_2\text{-PR}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (1.0 eq) und $[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (1.0 eq) vorgelegt und in C_6D_6 (0.6 mL) gelöst. Nach 1 h bei RT wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{PhCH-Pr}^t\text{Bu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ 7



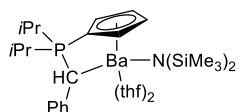
$\text{PhCH}_2\text{-Pr}^t\text{Bu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (15 mg, 50 μmol , 1.0 eq).

$[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (30 mg, 50 μmol , 1.0 eq).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.09 ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.35 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.31 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 13.4 Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.39-1.43 (m, 8H, OCH_2CH_2), 2.35 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 10.5 Hz, 1H, PCH), 3.52-3.57 (m, 8H, OCH_2CH_2), 6.24-6.30 (m, 1H, $p\text{-PhCH}$), 6.36-6.40 (m, 2H, C_5H_4), 6.48-6.64 (m, 2H, C_5H_4), 6.82-6.89 (m, 2H, $m\text{-PhCH}$), 6.95-7.00 (m, 2H, $o\text{-PhCH}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 28.1 ppm.

Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{PhCH-Pr}^i\text{Pr}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ 8



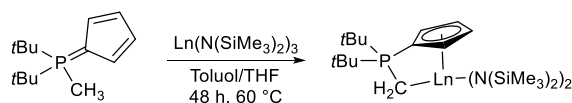
$\text{PhCH}_2\text{-Pr}^i\text{Pr}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (15 mg, 55 μmol , 1.0 eq).

$[\text{Ba}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (33 mg, 55 μmol , 1.0 eq).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.09 ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.36 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.06-1.17 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36-1.41 (m, 8H, OCH_2CH_2), 2.05 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 15.5 Hz, 1H, PCH), 2.52 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.51-3.55 (m, 8H, OCH_2CH_2), 5.98-6.00 (m, 2H, C_5H_4), 6.30-6.33 (m, 2H, C_5H_4), 6.39-6.48 (m, 3H, $p\text{-}, m\text{-PhCH}$), 6.94-6.99 (m, 2H $o\text{-PhCH}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 16.5 ppm.

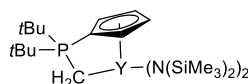
Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{CH}_2\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, Ln = Y, La 9, Nd



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (1.0 eq) wurde mit $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (1.0 eq) vorgelegt und in einem Toluol/THF-Gemisch (8 mL, 3/1) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 48 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*Pentan (2 x 2 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

Versuchte Darstellung von $[\text{Y}\{\text{CH}_2\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$



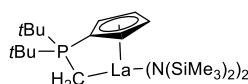
$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (50 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq)

$\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (132 mg, 0.232 mmol, 1.0 eq).

Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -22.7, -21.5, -20.9, 30.6, 49.2, 49.3$ ppm.

Darstellung von $[\text{La}\{\text{CH}_2\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 9



$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (100 mg, 0.446 mmol, 1.00 eq).

$\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (287 mg, 0.464 mmol, 1.04 eq).

Ausbeute: 171 mg, 0.249 mmol, 56%.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.54$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 8.9$ Hz, 2H, PCH_2), 0.40 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.07 (d, $^3J_{\text{HP}} = 13.7$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.36-6.38 (m, 2H, 3,4- C_5H_4), 6.66-6.68 (m, 2H, 2,5- C_5H_4) ppm.

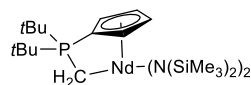
^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.5$ (s, PCH_2), 5.3 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 28.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, 2,5- C_5H_4), 117.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, 3,4- C_5H_4) ppm. Die Resonanz für 1- C_5H_4 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 46.2$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{LaN}_2\text{PSi}_4$, ber. (gef.) in %: C 45.72 (43.56), H 8.86 (8.66), N 4.10 (3.53).

LIFDI-MS: m/z : gef.: 682.2606 ; ber. für $[\text{M}]^+$: 682.2629.

Versuchte Darstellung von $[\text{Nd}\{\text{CH}_2\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$



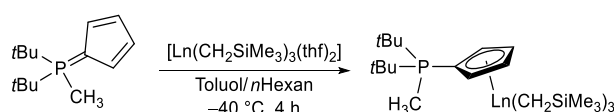
$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (80 mg, 0.357 mmol, 1.00 eq).

$\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (132 mg, 0.371 mmol, 1.04 eq).

Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -109.1, 3.0, 14.0, 15.6, 32.3$ ppm.

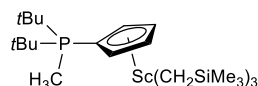
Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{CH}_3\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$, Ln = Sc 11, Y, Lu 12



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (1.0 eq) wurde in Toluol (4 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von $[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (1.0 eq) in *n*Hexan (4 mL) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 4 h bei -30 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 0 °C im FV entfernt, der Rückstand mit 0 °C kaltem *n*Hexan gewaschen und der leicht gelbe Feststoff im FV getrocknet.

Darstellung von $[\text{Sc}\{\text{CH}_3\text{-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$ 11



$\text{H}_3\text{C-PrBu}_2\text{-Cp}^{\text{H}}$ (80 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq).

$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (167 mg, 0.371 mmol, 1.0 eq).

Ausbeute: 74 mg, 0.14 mmol, 39%.

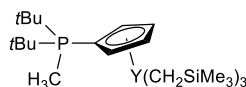
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.05$ (s, 6H, CH_2SiMe_3), 0.48 (s, 27H, SiMe_3), 0.60 (d, $^3J_{\text{HP}} = 15.3$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11.6$ Hz, 3H, PCH_3), 6.33-6.35 (m, 2H, 3,4- C_5H_4), 6.75-6.79 (m, 2H, 2,5- C_5H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.5$ (s, SiMe_3), 26.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.6 (s, CH_2SiMe_3), 96.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 65.7$ Hz, 1- C_5H_4), 116.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.9$ Hz, 2,5- C_5H_4), 118.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, 3,4- C_5H_4) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 37.9$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{58}\text{LaPScSi}_3$, ber. (gef.) in %: C 58.82 (55.88), H 11.01 (10.19).

Versuch der Darstellung von $[Y\{CH_3\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H\}(CH_2SiMe_3)_3]$



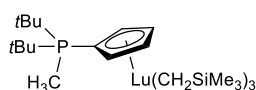
$H_3C\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H$ (80 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq).

$[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (194 mg, 0.392 mmol, 1.1 eq).

Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol/THF (3:1), 300 K): $\delta = 38.2, 47.1, 53.7, 55.3, 55.6, 55.7, 56.0$ ppm.

Darstellung von $[Lu\{H_3C\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H\}(CH_2SiMe_3)_3]$ 12



$H_3C\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H$ (69 mg, 0.31 mmol, 1.0 eq).

$[Sc(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (185 mg, 0.319 mmol, 1.0 eq).

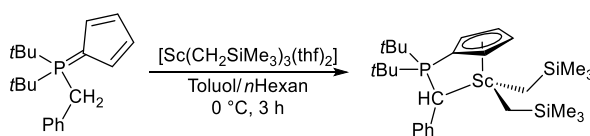
Ausbeute: 89 mg, 0.13 mmol, 42%.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.67$ (s, 6H, CH_2SiMe_3), 0.48 (s, 27H, $SiMe_3$), 0.60 (d, $^3J_{HP} = 15.3$ Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 0.92 (d, $^2J_{HP} = 11.6$ Hz, 3H, PCH_3), 6.28-6.31 (m, 2H, 3,4- C_5H_4), 6.69-6.72 (m, 2H, 2,5- C_5H_4) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.5$ (s, $SiMe_3$), 26.9 (d, $^2J_{CP} = 1.1$ Hz, $C(CH_3)_3$), 35.8 (d, $^1J_{CP} = 43.0$ Hz, $C(CH_3)_3$), 42.3 (s, CH_2SiMe_3), 115.9 (d, $^2J_{CP} = 12.1$ Hz, 2,5- C_5H_4), 117.6 (d, $^3J_{CP} = 9.6$ Hz, 3,4- C_5H_4) ppm. Die Resonanz für 1- C_5H_4 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 38.0$ ppm.

Darstellung von $[Sc\{PhCH\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H\}(CH_2SiMe_3)_2]$ 13



$[Sc(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (141 mg, 0.315 mmol, 1.1 eq) wurde in *n*Hexan (4 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam zu einer 0 °C kalten Lösung aus $PhCH_2\text{-}PtBu_2\text{-}Cp^H$ (90 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) in Toluol (4 mL) getropft. Nach 3 h Rühren bei 0 °C konnte ein Farbwechsel der Reaktionslösung von rosa zu gelb beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der ölige Rückstand in *n*Hexan (3 mL) aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der gelbe Feststoff im FV getrocknet.

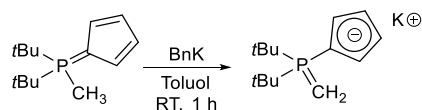
Ausbeute: 67 mg, 0.129 mmol, 41%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.08-0.21 (br s, 4H, CH₂SiMe₃), 0.30 (s, 18H, SiMe₃), 0.91 (d, ²J_{HP} = 13.9 Hz, 1H, PCH), 1.07 (d, ³J_{HP} = 14.1 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 6.33-6.39 (m, 2H, C₅H₄), 6.69-6.72 (m, 2H, C₅H₄), 6.91-6.96 (m, 1H, *p*-Ph), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.59 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.9 (s, SiMe₃), 28.2 (d, ²J_{CP} = 0.6 Hz, C(CH₃)₃), 41.3 (s, CH₂SiMe₃), 116.3 (br s, C₅H₄), 116.4 (br s, C₅H₄), 125.1 (s, *p*-Ph), 128.7 (d, ⁴J_{CP} = 2.1 Hz, *m*-Ph), 132.2 (d, ³J_{CP} = 7.7 Hz, *o*-Ph), 140.1 (d, ²J_{CP} = 5.8 Hz, *i*-Ph) ppm. Die Resonanzen für C(CH₃)₃, PCHPh, 1-C₅H₄ wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 40.4 ppm.

Darstellung von [K{CH₂-PtBu₂-Cp^H}] 14



H₃C-PtBu₂-Cp^H (80 mg, 0.36 mmol, 1.0 eq) und BnK (48 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt und in Toluol (7 mL) aufgenommen. Nach 1 h Rühren bei RT fiel ein leicht orangefarbener Feststoff aus. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 80 mg, 0.31 mmol, 86%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = -0.68 (d, ²J_{HP} = 6.3 Hz, 2H, PCH₂), 1.31 (d, ³J_{HP} = 12.3 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 6.21-6.24 (m, 2H, 3,4-C₅H₄), 6.31-6.33 (m, 2H, 2,5-C₅H₄) ppm.

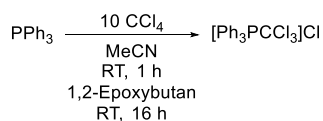
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = -11.8 (d, ¹J_{CP} = 39.8 Hz, PCH₂), 28.9 (d, ²J_{CP} = 1.1 Hz, C(CH₃)₃), 35.5 (d, ¹J_{CP} = 43.1 Hz, C(CH₃)₃), 96.8 (d, ¹J_{CP} = 99.8 Hz, 1-C₅H₄), 108.5 (d, ²J_{CP} = 13.4 Hz, 2,5-C₅H₄), 113.3 (d, ³J_{CP} = 10.4 Hz, 3,4-C₅H₄) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 45.0 ppm.

Elementaranalyse: C₁₄H₂₄KP, 262.42 g/mol; ber. (gef.) in %: C 64.08 (62.22), H 9.22 (8.77).

2.1.2 Darstellung von Cyclopentadienylidencarbodiphosphoran-Komplexen

Darstellung von [Ph₃PCl₃]Cl^[500] 15



PPh_3 (64.5 g, 0.246 mol, 1.00 eq) wurde in CCl_4 (239 mL, 2.45 mol, 10.0 eq) gelöst und mit MeCN (130 mL) versetzt. Beim Durchmischen der Reaktionslösung färbte sich diese gelb und wurde 1 h bei RT gerührt, wobei ein Farbwechsel zu orange-braun zu beobachten war. Die Lösungsmittelmenge wurde im FV auf ein Drittel reduziert und 1,2-Epoxybutan (17.7 g, 0.246 mol, 1.00 eq) wurde zum Abfangen des Nebenprodukts Ph_3PCl_2 hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT gerührt, der ausgefallene beige Feststoff abfiltriert und mit Toluol und Et_2O (je 20 mL) gewaschen. Nach Trocknen im FV wurde das Rohprodukt zur weiteren Aufreinigung aus DCM (30 mL) und Et_2O (20 mL) umkristallisiert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert und im FV getrocknet. Aus dem Filtrat konnte weiteres Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 19.6 g, 47.1 mmol, 20%.

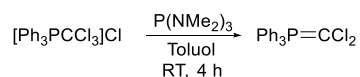
^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 7.82-8.08 (m, 15H *o*-, *m*-, *p*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 89.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 70.6 Hz, CCl_3), 114.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.6 Hz, *i*-Ph), 131.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 13.1 Hz, *m*-Ph), 135.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, *o*-Ph), 137.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, *p*-Ph) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 48.6 ppm.

Einkristalle konnten aus einer Lösung aus Toluol / Et_2O (1/1) bei RT erhalten werden.

Darstellung von Ph_3PCCl_2 ^[501] 16



$[\text{Ph}_3\text{PCCl}_3]\text{Cl}$ (14.8 g, 35.6 mmol, 1.00 eq) wurde in Toluol (500 mL) suspendiert, mit $\text{P(NMe}_2)_3$ (5.80 g, 35.6 mmol, 1.00 eq) versetzt und die Suspension 4 h bei RT gerührt. Der schwach braune Feststoff wurde mittels Filtration von der intensiv gelben Lösung abgetrennt. Der Filterkuchen wurde mit heißem Toluol extrahiert (70 °C, 200 mL). Das Filtrat wurde auf die Hälfte des Volumens im FV eingeeengt und der ausgefallene, gelbe Feststoff abfiltriert. Dieser Vorgang wurde zur Erhöhung der Ausbeute wiederholt und das Produkt im FV getrocknet.

Ausbeute: 10.5 g, 30.4 mmol, 86%.

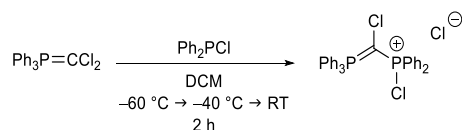
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.94-7.07 (m, 9H, *m*-, *p*-Ph), 7.80-7.87 (m, 6H, *o*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 125.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 83.8 Hz, *i*-Ph), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.3 Hz, *m*-Ph), 132.3 ($^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, *p*-Ph), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.8 Hz, *o*-Ph) ppm. Die Resonanz für CCl_2 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 20.6 ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{P}$, ber. (gef.) in %: C 66.11 (64.28), H 4.38 (4.55).

Darstellung von [Ph₃PCClPPh₂Cl]Cl^[196]



Ph₃PCCl₂ (14.8 g, 30.3 mmol, 1.00 eq) wurde auf –60 °C gekühlt und in möglichst wenig vorgekühltem DCM (200 mL) gelöst. Die dunkel-orangefarbene Lösung wurde auf –40 °C erwärmt und Ph₂PCl (6.68 g, 30.3 mmol, 1.00 eq) in einer Portion hinzugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch für 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der erhaltene beige Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 16.9 g, 29.9 mmol, 99%.

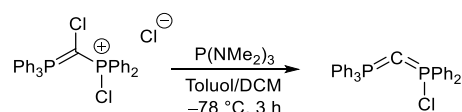
¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.45-7.81 (m, 25H, *Ph*) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 300 K): *c* 120.6 (dd, ¹*J*_{CP} = 93.5 Hz, ³*J*_{CP} = 2.7 Hz, *i-Ph*), 124.8 (dd, ¹*J*_{CP} = 114 Hz, ³*J*_{CP} = 3.4 Hz, *i-Ph*), 130.2 (d, ³*J*_{CP} = 12.9 Hz, *m-Ph*), 130.2 (d, ³*J*_{CP} = 14.9 Hz, *m-Ph*), 133.0 (d, ²*J*_{CP} = 11.3 Hz, *o-Ph*), 134.2 (d, ²*J*_{CP} = 10.3 Hz, *o-Ph*), 134.8 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz, *p-Ph*), 134.9 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.4 Hz, *p-Ph*) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 25.1 (d, ²*J*_{PP} = 45.4 Hz, PPh₃), 66.3 (d, ²*J*_{PP} = 45.7 Hz, PPh₂) ppm.

Elementaranalyse: C₃₁H₂₅Cl₃P₂, ber. (gef.) in %: C 65.80 (64.36), H 4.45 (5.05).

Darstellung von Ph₃PCPPh₂Cl^[171] 15



[Ph₃PCClPPh₂Cl]Cl (10.4 g, 18.3 mmol, 1.00 eq) wurde in Toluol (170 mL) suspendiert und auf –78 °C gekühlt. P(NMe₂)₃ (2.99 g, 18.3 mmol, 1.00 eq) wurde zugegeben und zur besseren Löslichkeit wurde anschließend langsam DCM (20 mL) zugetropft. Nach 3 h wurde der ausgefallene Feststoff in der Kälte über Celite® abfiltriert und mit –60 °C kaltem Toluol (2 x 5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel des gelben Filtrats wurde bei –70 °C und anschließend unter Eiskühlung im FV entfernt. Das Produkt wurde als schwach gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.71 g, 13.6 mmol, 74 %.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.95-7.01 (m, 15H, *m-, p-Ph*), 7.83-7.91 (m, 6H, *o-Ph*), 8.05-8.12 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 7.21-7.80 (m, 15H, *o*-, *m*-, *p*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 127.8 (s, *m*-Ph), 128.2 (s, *m*-Ph), 130.0 (d, $^4J_{CP}$ = 3.4 Hz, *p*-Ph), 130.4 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 131.9 (d, $^2J_{CP}$ = 10.2 Hz, *o*-Ph₂Cl), 132.9 (d, $^2J_{CP}$ = 9.9 Hz, *o*-Ph₃) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnten keine Kopplungskonstanten von *m*-Ph bestimmt werden. Die Resonanzen von PCP und *i*-Ph wurden nicht detektiert.

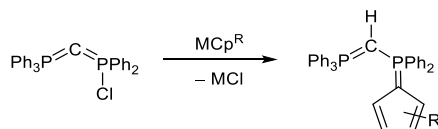
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.6 (d, $^2J_{PP}$ = 40.3 Hz, PPh₃), 11.6 (d, $^2J_{PP}$ = 41.7 Hz, PPh₂).

³¹P-NMR (101.3 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 5.3 (d, $^2J_{PP}$ = 36.8 Hz, PPh₃), 12.4 (d, $^2J_{PP}$ = 37.4 Hz, PPh₂).

Elementaranalyse: C₃₁H₂₅ClP₂, ber. (gef.) in %: C 75.23 (73.38), H 5.09 (5.69).

Einkristalle des Dimers **15a** konnten aus einer Lösung aus Toluol und DCM bei RT erhalten werden.

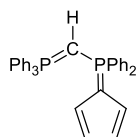
Darstellung von Ph₃PCH-PPh₂Cp^{R'}, Cp^{R'} = C₅H₄ (Cp^H), C₅H₃SiMe₃ (Cp^{TMS}), C₅H₃Me (Cp^{Me}), C₅H₃*t*Bu (Cp^{*t*Bu}), C₉H₆ (Ind), C₁₃H₈ (Flu), C₅Me₄ (Cp[#])



Allgemeine Synthesevorschrift:

Ph₃PCPPh₂Cl (1.0 eq) und MCp^R (1.0-1.6 eq) wurden auf -78 °C gekühlt, mit Et₂O versetzt und die Suspension wurde langsam auf RT erwärmt. Dabei war ein Farbwechsel der flüssigen Phase von gelb nach braun zu beobachten. Nach einer Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde das Reaktionsgemisch entweder aufgearbeitet oder die Reaktionszeit bzw. -temperatur erhöht. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der verbliebene Rückstand in Toluol aufgenommen und die Suspension über Celite[®] filtriert. Das Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit und der Feststoff mit *n*Pentan (2 x 5 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im FV getrocknet.

Darstellung von Ph₃PCHPPh₂Cp^H 17



Ph₃PCPPh₂Cl (400 mg, 0.808 mmol, 1.00 eq).

NaC₅H₅ (117 mg, 13.3 mmol, 1.65 eq).

Et₂O (10 mL), RT, 16 h.

Rosa Feststoff.

Ausbeute: 285 mg, 0.543 mmol, 67%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.69 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 3.3 Hz, 1H, PCHP), 6.07-6.11 (m, 2H, 2,5-C₅H₄), 6.83-6.86 (m, 2H, 3,4-C₅H₄), 6.94-7.04 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.28-7.36 (m, 6H, *o*-Ph), 7.79-7.87 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.3 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.7 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.9 Hz, PCHP), 84.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 117.4 Hz, 1-C₅H₄), 113.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.7 Hz, 3,4-C₅H₄), 117.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.9 Hz, 2,5-C₅H₄), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.9 Hz, *m*-Ph), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.3 Hz, *m*-Ph), 130.3 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*-Ph), 130.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 91.9 Hz, *i*-Ph), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, *o*-Ph), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, *o*-Ph), 136.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 93.9 Hz, *i*-Ph) ppm.

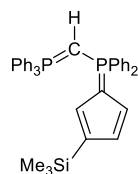
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 10.2 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.6 Hz, PPh₂), 21.3 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.1 Hz, PPh₃) ppm.

Elementaranalyse: C₃₆H₃₀P₂, ber. (gef.) in %: C 82.43 (82.08), H 5.76 (5.86).

HR-LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 524.1834, ber. für [M]⁺, 524.1823.

Einkristalle konnten aus C₆D₆ bei RT erhalten werden.

Darstellung von Ph₃PCHPPh₂Cp^{TMS} 18



Ph₃PCPPH₂Cl (100 mg, 0.202 mmol, 1.0 eq).

KC₅H₄SiMe₃ (35 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq).

Et₂O (8 mL), RT, 16 h.

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 85 mg, 0.14 mmol, 71%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.44 (s, 9H, SiMe₃), 1.65 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 3.3 Hz, 1H, PCHP), 6.03-6.09 (m, 1H, C₅H₃), 6.25-6.28 (m, 1H, C₅H₃), 6.85-6.88 (m, 1H, C₅H₃), 6.99-7.02 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.25-7.32 (m, 6H, *o*-Ph), 7.74-7.81 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.53 (s, SiMe₃), 5.0 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.9 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.4 Hz, PCHP), 119.1 (d, J_{CP} = 19.4 Hz, C₅H₃), 119.9 (d, J_{CP} = 18.3 Hz, C₅H₃), 124.5 (d, J_{CP} = 15.1 Hz, C₅H₃), 128.2 (s, *m*-Ph), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.3 Hz, *m*-Ph), 130.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p*-Ph), 130.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 91.8 Hz, *i*-Ph), 131.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, *o*-Ph), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, *o*-Ph), 136.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 90.4 Hz, *i*-Ph), 138.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.7 Hz, 3-C₅H₃) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak wurde keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt. Die Resonanz für 1-C₅H₃ wurde nicht detektiert.

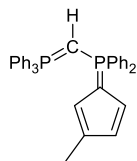
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 9.4 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 28.0 Hz, PPh₂), 21.5 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 29.2 Hz, PPh₃) ppm.

Elementaranalyse: C₃₉H₃₈P₂Si, ber. (gef.) in %: C 78.49 (77.34), H 6.42 (6.40).

LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 524.1807, ber. für [C₃₆H₃₀P₂]⁺: 524.1823.

Aufgrund von Fragmentierung der SiMe₃-Gruppe wurde kein Molekülpeak gefunden.

Darstellung von Ph₃PCHPPh₂Cp^{Me} 19



Ph₃PCPPh₂Cl (100 mg, 0.202 mmol, 1.0 eq).

LiC₅H₄Me (17 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq).

Et₂O (8 mL), RT, 16 h.

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 76 mg, 0.13 mmol, 64%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.69 (d, ²J_{HP} = 2.8 Hz, 1H, PCHP), 2.60 (s, 3H, Me), 5.68-5.71 (m, 1H, C₅H₃), 5.96-5.99 (m, 1H, C₅H₃), 6.57-6.61 (m, 1H, C₅H₃), 6.97-7.04 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.29-7.36 (m, 6H, *o*-Ph), 7.80-7.87 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.6 (dd, ¹J_{CP} = 118.5 Hz, ¹J_{CP} = 119.1 Hz, PCHP), 16.3 (s, Me), 115.07 (d, ¹J_{CP} = 17.2 Hz, C₅H₃), 116.7 (d, ¹J_{CP} = 16.3 Hz, C₅H₃), 117.9 (d, ¹J_{CP} = 15.9 Hz, C₅H₃), 128.0 (d, ³J_{CP} = 12.0 Hz, *m*-Ph), 128.7 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, *m*-Ph), 130.2 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 130.6 (d, ¹J_{CP} = 90.4 Hz, *i*-Ph), 131.5 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, ²J_{CP} = 10.3 Hz, *o*-Ph), 132.8 (d, ²J_{CP} = 10.3 Hz, *o*-Ph), 133.7 (d, ¹J_{CP} = 90.1 Hz, *i*-Ph), 136.9 (d, ³J_{CP} = 16.5 Hz, 3-C₅H₃) ppm.

Die Resonanz für 1-C₅H₃ wurde nicht detektiert.

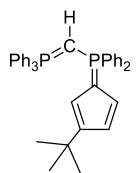
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 9.2 (d, ²J_{PP} = 30.5 Hz, PPh₂), 21.3 (d, ²J_{PP} = 30.5 Hz, PPh₃) ppm.

Elementaranalyse: C₃₇H₃₂P₂, ber. (gef.) in %: C 82.51 (79.45), H 5.99 (6.02).

HR-LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 539.2049; ber. für [M+H]⁺: 539.2058.

LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 538.1978; ber. für [M]⁺: 538.1979.

Darstellung von Ph₃PCHPPh₂Cp^{tBu} 20



Ph₃PCPPh₂Cl (504 mg, 1.02 mmol, 1.00 eq).

LiC₅H₄tBu (157 mg, 1.22 mmol, 1.20 eq).

Et₂O (40 mL), RT, 16 h.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 357 mg, 0.615 mmol, 61%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.49 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.64 (d, ²J_{HP} = 2.8 Hz, 1H, PCHP), 5.83-5.86 (m, 1H, C₅H₃), 5.89-5.92 (m, 1H, C₅H₃), 6.60-6.64 (m, 1H, C₅H₃), 6.99-7.05 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.26-7.33 (m, 6H, *o*-Ph), 7.78-7.85 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 5.4 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.0 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.2 Hz, PCHP), 32.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.7 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.7 Hz, 1- C_5H_3), 110.2 (d, J_{CP} = 17.1 Hz, C_5H_3), 111.4 (d, J_{CP} = 16.2 Hz, C_5H_3), 118.9 (d, J_{CP} = 16.8 Hz, C_5H_3), 127.9 (s, *m-Ph*), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.2 Hz, *m-Ph*), 130.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p-Ph*), 130.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 92.1 Hz, *i-Ph*), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p-Ph*), 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, *o-Ph*), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, *o-Ph*), 136.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 93.8 Hz, *i-Ph*), 141.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.5 Hz, 3- C_5H_3) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante von *m-Ph* bestimmt werden.

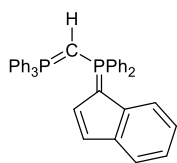
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 8.3 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.4 Hz, PPh_2), 20.3 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.3 Hz, PPh_3) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2$, ber. (gef.) in %: C 82.74 (81.96), H 6.60 (6.58).

HR-LIFDI-MS: m/z : gef.: 580.2432, ber. für $[\text{M}]^+$: 580.2449.

Einkristalle konnten aus einer toluolischen Lösung bei RT erhalten werden.

Darstellung von $\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Ind}$ 21



$\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ (200 mg, 0.404 mmol, 1.0 eq).

LiC_9H_7 (54 mg, 0.44 mmol, 1.1 eq).

Et_2O (15 mL), RT, 16 h.

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 112 mg, 0.194 mmol, 48%.

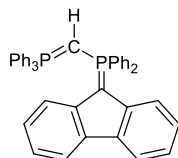
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.84 (dd, $^2J_{\text{HP}}$ = 1.0 Hz, $^2J_{\text{HP}}$ = 2.0 Hz, 1H, PCHP), 6.51 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.4 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 1.4 Hz, 1H, 2-Ind), 6.84-7.03 (m, 19H, *m*-, *p-Ph*, *H*Ind), 7.23-7.30 (m, 6H, *o-Ph*), 7.80-7.88 (m, 4H, *o-Ph*), 7.96-8.00 (m, 1H, *H*Ind) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 3.4 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 120.1 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 120.5 Hz, PCHP), 105.9 (d, J_{CP} = 15.3 Hz, CInd), 116.7 (d, J_{CP} = 18.3 Hz, CInd), 119.2 (s, CInd), 120.3 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, CInd), 128.4 (d, J_{CP} = 25.3 Hz, CInd), 129.8 (d, J_{CP} = 2.3 Hz, CInd), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.6 Hz, *m-Ph*), 130.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p-Ph*), 131.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p-Ph*), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.4 Hz, *o-Ph*), 133.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, *o-Ph*), 136.2 (d, J_{CP} = 14.2 Hz, CInd), 136.7 (d, J_{CP} = 4.5 Hz, CInd) ppm. Die zweite Resonanz für *m-Ph* wurde nicht detektiert. Die Signale für *i-Ph* und ein CInd wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.9 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.3 Hz, PPh_2), 20.4 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.4 Hz, PPh_3) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{P}_2$, ber. (gef.) in %: C 83.61 (82.42), H 5.61 (5.67).

HR-LIFDI-MS: m/z : gef.: 574.1974; ber. für $[\text{M}]^+$: 574.1979.

Darstellung von **Ph₃PCHPPh₂Flu 22**

Ph₃PCPh₂Cl (100 mg, 0.202 mmol, 1.0 eq).

LiC₁₃H₈ (35 mg, 0.20 mmol, 1.0 eq).

Et₂O (8 mL), RT, 16 h.

Grüner Feststoff.

Ausbeute: 91 mg, 0.15 mmol, 72%.

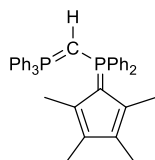
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.96 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 2.0 Hz, 1H, PCHP), 6.72-6.77 (m, 5H, *p*-Ph), 6.85-6.91 (m, 2H, HFlu), 6.98-7.00 (m, 2H, HFlu), 7.03-7.07 (m, 10H, *m*-Ph), 7.11-7.13 (m, 2H, HFlu), 7.24-7.31 (m, 6H, *o*-Ph), 7.89-7.96 (m, 4H, *o*-Ph), 8.26-8.28 (m, 2H, HFlu) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 2.16 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 121.7 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 122.1 Hz, PCHP), 115.7 (s, CFlu), 118.2 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, CFlu), 119.4 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, CFlu), 122.2 (s, CFlu), 128.2 (s, *m*-Ph), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.7 Hz, *m*-Ph), 130.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 110 Hz, *i*-Ph), 130.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.5 Hz, *o*-Ph), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz, *o*-Ph), 133.7 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, CFlu), 136.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.3 Hz, *i*-Ph), 142.2 (d, J_{CP} = 10.1 Hz, CFlu) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante für *m*-Ph bestimmt werden. Aufgrund von Überlagerungen konnten nicht alle Signale für CFlu bestimmt werden.

³¹P NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 3.9 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 32.9 Hz, PPh₂), 20.3 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 30.7 Hz, PPh₃) ppm.

Elementaranalyse: C₄₄H₃₄P₂, ber. (gef.) in %: C 84.60 (82.18), H 5.49 (5.61).

LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 625.2516, ber. für [M+H]⁺: 625.2214.

Darstellung von **Ph₃PCHPPh₂Cp[#] 23**

Ph₃PCPh₂Cl (2.00 g, 4.04 mmol, 1.0 eq).

LiC₅Me₄ (0.69 g, 5.4 mmol, 1.3 eq).

Et₂O (200 mL), 40 °C, 14 Tage.

Orangefarbener Feststoff.

Ausbeute: 1.87 g, 3.22 mmol, 81%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.50 (s, 6H, 3,4-C₅Me₄), 1.99 (d, 1H, $^2J_{\text{HP}}$ = 3.7 Hz, PCHP), 2.39 (s, 6H, 2,5-C₅Me₄), 6.94-7.10 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.34-7.42 (m, 6H, *o*-Ph), 7.98-8.05 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 4.5 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.9 Hz, $^1J_{\text{CP}}$ = 120.0 Hz, PCHP), 12.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, 2,5-C₅Me₄), 14.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.2 Hz, 3,4-C₅Me₄), 118.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15.5 Hz,

3,4- C_5Me_4), 119.4 (d, $^2J_{CP} = 17.5$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 11.5$ Hz, *m-Ph*), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, *m-Ph*), 129.9 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 130.2 (d, $^1J_{CP} = 89.8$ Hz, *i-Ph*), 131.2 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 132.4 (d, $^2J_{CP} = 10.1$ Hz, *o-Ph*), 133.9 (d, $^2J_{CP} = 10.3$ Hz, *o-Ph*), 138.8 (d, $^1J_{CP} = 93.1$ Hz, *i-Ph*) ppm. Die Resonanz für 1- C_5Me_4 wurde nicht detektiert.

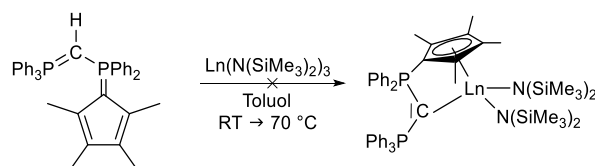
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.4$ (d, $^2J_{PP} = 34.0$ Hz, PPh_2), 20.0 (d, $^2J_{PP} = 35.0$ Hz, PPh_3) ppm.

Elementaranalyse: $C_{40}H_{38}P_2$, ber. (gef.) in %: C 82.74 (80.46), H 6.60 (6.52).

EI-MS: m/z : gef.: 580.2369, ber. für $[M]^+$: 580.2449.

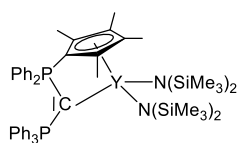
Einkristalle konnten aus einer toluolischen Lösung durch Übersichten mit *n*Pentan bei RT erhalten werden.

Versuchte Darstellung von $[Ln\{Ph_3PCHPh_2Cp^\# \}(N(SiMe_3)_2)_2]$, $Ln = Y, La$



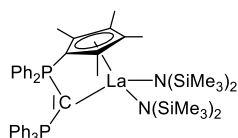
Allgemeine Synthesevorschrift:

$Ph_3PCHPh_2Cp^\#$ (1.0 eq) und $Ln(N(SiMe_3)_2)_3$ (1.0 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Über eine Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde nur freier Ligand detektiert. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 3 d bei 70 °C gerührt. Eine erneute Reaktionskontrolle zeigte wiederum nur unreactiertes Edukt.



$Ph_3PCHPh_2Cp^\#$ (60 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq)

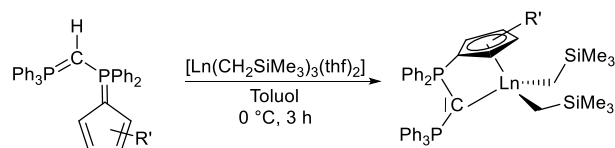
$Y(N(SiMe_3)_2)_3$ (58 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq).



$Ph_3PCHPh_2Cp^\#$ (80 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq).

$La(N(SiMe_3)_2)_3$ (94 mg, 0.15 mmol, 1.1 eq).

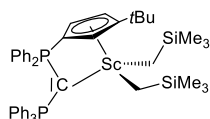
Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$, $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$; $\text{Cp}^{\text{R}'} = \text{Cp}^{\text{tBu}}, \text{Cp}^\#$



Allgemeine Synthesevorschrift:

$[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (1.0 eq) wurde in *n*Hexan (4 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam zu einer gekühlten, toluolischen Lösung (4 mL) von $\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^{\text{R}}$ (1.0 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in der Kälte vollständig im FV entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*Hexan (3 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Rückstand bei 0 °C im FV getrocknet.

Darstellung von $[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 24



$\text{Ph}_3\text{PCH-PPPh}_2\text{Cp}^{\text{tBu}}$ (104 mg, 0.179 mmol, 1.0 eq).

$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (85 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq).

Hellbrauner Feststoff.

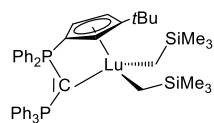
Ausbeute: 42 mg, 53 μmol , 29%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.41$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, 1H, CH_2SiMe_3), -0.26 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 1H, CH_2SiMe_3), 0.11 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, 1H, CH_2SiMe_3), 0.19 (s, 9H, CH_2SiMe_3), 0.23 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, 1H, CH_2SiMe_3), 0.37 (s, 9H, CH_2SiMe_3), 1.49 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.33 - 6.35 (m, 2H, C_5H_3), 6.96 - 7.03 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.09 - 7.11 (m, 1H, C_5H_3), 7.54 - 7.70 (m, 10H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.5$ (s, CH_2SiMe_3), 32.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.5 (s, CH_2SiMe_3), 43.9 (s, CH_2SiMe_3), 92.4 (s, $1\text{-C}_5\text{H}_3$), 110.6 (d, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, C_5H_3), 116.4 (d, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, C_5H_3), 117.1 (d, $J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, C_5H_3), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, *m*-Ph), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, *m*-Ph), 131.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *p*-Ph), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *p*-Ph), 131.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 76.5$ Hz, *i*-Ph), 132.1 (s, *i*-Ph), 133.0 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, *o*-Ph), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, *o*-Ph), 146.2 (s, $3\text{-C}_5\text{H}_3$) ppm. Die Resonanz für PCP wurde nicht detektiert. Die Resonanzen für $1\text{-C}_5\text{H}_3$, $3\text{-C}_5\text{H}_3$ und das zweite *i*-Ph sind zu gering, um die Kopplungskonstante zu bestimmen.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 3.2$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 12.3$ Hz, PPh_2), 11.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 12.2$ Hz, PPh_3) ppm.

Darstellung von [Lu{Ph₃PCPPh₂Cp^{tBu}}(CH₂SiMe₃)₂] 25



Ph₃P=CH-PPh₂Cp^{tBu} (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq).

[Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq).

Hellbrauner Feststoff.

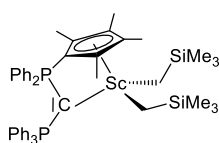
Ausbeute: 75 mg, 81 μmol, 47%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = −0.98 (d, ²J_{HH} = 11.4 Hz, 1H, CH₂SiMe₃), −0.96 (d, ²J_{HH} = 11.1 Hz, 1H, CH₂SiMe₃), −0.66 (d, ²J_{HH} = 11.1 Hz, 1H, CH₂SiMe₃), −0.39 (d, ²J_{HH} = 11.4 Hz, 1H, CH₂SiMe₃), 0.23 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 0.38 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 1.47 (s, 9H, C(CH₃)₃), 6.25-6.27 (m, 1H, C₅H₃), 6.33-6.36 (m, 1H, C₅H₃), 6.83-7.01 (m, 16H, *m*-, *p*-Ph; C₅H₃), 7.53-7.60 (m, 6H, *o*-Ph), 7.64-7.74 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 4.9 (s, CH₂SiMe₃), 32.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, C(CH₃)₃), 32.3 (s, C(CH₃)₃), 39.4 (s, CH₂SiMe₃), 42.8 (s, CH₂SiMe₃), 110.2 (d, J_{CP} = 14.0 Hz, C₅H₃), 114.9 (d, J_{CP} = 13.1 Hz, C₅H₃), 116.7 (d, J_{CP} = 12.9 Hz, C₅H₃), 128.2 (d, ³J_{CP} = 11.8 Hz, *m*-Ph), 128.8 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, *m*-Ph), 131.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz, *p*-Ph), 131.5 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, *p*-Ph), 132.9 (dd, ²J_{CP} = 10.5 Hz, ⁴J_{CP} = 5.3 Hz *o*-Ph), 133.2 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz, *o*-Ph) ppm. Die Resonanzen für *i*-Ph, PCP, 1-C₅H₃ und 3-C₅H₃ wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.3 (d, ²J_{PP} = 11.9 Hz, PPh₂), 13.8 (d, ²J_{PP} = 10.4 Hz, PPh₃) ppm.

Darstellung von [Sc{Ph₃PCPPh₂Cp[#]}(CH₂SiMe₃)₂] 26



Ph₃PCHPPh₂Cp[#] (100 mg, 0.172 mmol, 1.0 eq).

Sc(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (78 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq).

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 90 mg, 0.11 mmol, 65%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = −0.61 (d, ²J_{HH} = 10.8 Hz, 2H, CH₂SiMe₃), −0.24 (d, ²J_{HH} = 10.8 Hz, 2H, CH₂SiMe₃), 0.32 (s, 18H, CH₂SiMe₃), 1.77 (s, 6H, 3,4-C₅Me₄), 2.28 (s, 6H, 2,5-C₅Me₄), 6.87-6.96 (m, 5H, *p*-Ph), 7.01-7.05 (m, 10H, *m*-Ph), 7.66-7.74 (m, 6H, *o*-Ph), 7.77-7.84 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

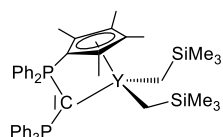
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 4.7 (s, CH₂SiMe₃), 12.4 (d, ³J_{CP} = 1.6 Hz, 2,5-C₅Me₄), 14.5 (s, 3,4-C₅Me₄), 39.5 (s, CH₂SiMe₃), 122.9 (d, ⁴J_{CP} = 12.3 Hz, 3,4-C₅Me₄), 126.7 (d, ²J_{CP} = 13.5 Hz, 2,5-C₅Me₄), 128.2 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, *m*-Ph), 128.8 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, *m*-Ph), 130.8 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, *p*-Ph), 131.4 (d, ¹J_{CP} = 84.1 Hz, *i*-Ph), 131.8 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 133.2 (d,

$^2J_{CP} = 11.1$ Hz, *o-Ph*), 133.5 (d, $^2J_{CP} = 9.8$ Hz, *o-Ph*), 135.0 (d, $^1J_{CP} = 93.3$ Hz, *i-Ph*) ppm. Die Resonanzen für PCP und 1- C_5Me_4 wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.85$ (d, $^2J_{PP} = 7.0$ Hz, PPh_2), 12.0 (d, $^2J_{PP} = 8.0$ Hz, PPh_3) ppm.

Elementaranalyse: $C_{48}H_{59}P_2ScSi_2$, ber. (gef.) in %: C 72.15 (70.64), H 7.44 (7.31).

Darstellung von $[Y\{Ph_3PCPPh_2Cp^\#\}(CH_2SiMe_3)_2]$ 27



$Ph_3PCHPPh_2Cp^\#$ (80 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq).

$[Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (68 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq).

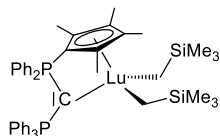
Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 68 mg, 0.08 mmol, 58%.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -3.6$ – -3.4 (m, PPh_2), 15.3–15.5 (m, PPh_3) ppm.

Das 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum war aufgrund zahlreicher Überlagerungen nicht auswertbar.

Darstellung von $[Lu\{Ph_3PCPPh_2Cp^\#\}(CH_2SiMe_3)_2]$ 28



$Ph_3PCHPPh_2Cp^\#$ (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq).

$[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq).

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 70 mg, 75 μ mol, 44%.

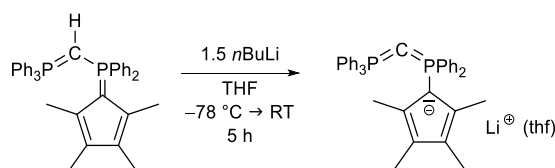
1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -1.18$ (d, $^2J_{HH} = 10.9$ Hz, 2H, CH_2SiMe_3), -0.89 (d, $^2J_{HH} = 11.0$ Hz, 2H, CH_2SiMe_3), 0.33 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 1.79 (s, 6H, 3,4- C_5Me_4), 2.27 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4), 6.86–6.96 (m, 5H, *p-Ph*), 7.02–7.05 (m, 10H, *m-Ph*), 7.63–7.70 (m, 6H, *o-Ph*), 7.77–7.84 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 5.1$ (s, CH_2SiMe_3), 12.0 (d, $^3J_{CP} = 1.58$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 13.9 (s, 3,4- C_5Me_4), 39.9 (s, CH_2SiMe_3), 121.8 (d, $^4J_{CP} = 12.1$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 124.7 (d, $^2J_{CP} = 14.7$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 128.2 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz, *m-Ph*), 129.0 (d, $^3J_{CP} = 11.7$ Hz, *m-Ph*), 130.8 (d, $^4J_{CP} = 2.9$ Hz, *p-Ph*), 131.6 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 132.3 (d, $^1J_{CP} = 73.7$ Hz, *i-Ph*), 133.0 (d, $^2J_{CP} = 10.1$ Hz, *o-Ph*), 133.2 (d, $^2J_{CP} = 9.7$ Hz, *o-Ph*), 134.1 (d, $^1J_{CP} = 73.7$ Hz, *i-Ph*) ppm. Die Resonanzen für PCP und 1- C_5Me_4 wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.9$ (d, $^2J_{PP} = 6.9$ Hz, PPh_2), 13.4 (d, $^2J_{PP} = 5.9$ Hz, PPh_3) ppm.

Elementaranalyse: $C_{48}H_{59}LuP_2Si_2$; ber. (gef.) in %: C 62.05 (58.96), H 6.40 (6.01).

Darstellung von [Li{Ph₃PCPPh₂Cp[#]}(thf)] 29



Ph₃PCHPPh₂Cp[#] (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (7 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*BuLi (100 µL, 0.258 mmol, 2.42 M in *n*Hexan, 1.50 eq) wurde zugegeben, nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung auf RT erwärmt. Nach weiteren 4 h Rühren wurde das Lösungsmittel vollständig im FV entfernt, der Rückstand mit *n*Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und der gelbe Feststoff im FV getrocknet.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 1.47 (s, 4H, OCH₂CH₂), 1.84 (s, 6H, 3,4-C₅Me₄), 2.10 (s, 6H, 2,5-C₅Me₄), 3.49 (s, 4H, OCH₂CH₂), 6.98-7.09 (m, 15H, *m*-, *p*-Ph), 7.61-7.71 (m, 10H, *o*-Ph) ppm.

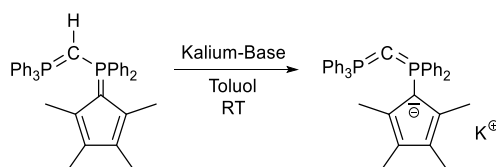
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 11.9 (d, ³J_{CP} = 4.5 Hz, 2,5-C₅Me₄), 14.0 (s, 3,4-C₅Me₄), 24.8 (s, OCH₂CH₂), 70.0 (s, OCH₂CH₂), 126.5 (d, ³J_{CP} = 13.4 Hz, 3,4-C₅Me₄), 127.3 (d, ²J_{CP} = 10.5 Hz, 2,5-C₅Me₄), 128.1 (d, ³J_{CP} = 19.6 Hz, *m*-Ph), 128.5 (s, *m*-Ph), 129.5 (d, ⁴J_{CP} = 3.3 Hz, *p*-Ph), 130.0 (d, ¹J_{CP} = 98.2 Hz, *i*-Ph), 131.9 (d, ¹J_{CP} = 91.5 Hz, *i*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, *o*-Ph), 132.4 (d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, *p*-Ph), 133.3 (d, ²J_{CP} = 10.5 Hz, *o*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante für *m*-Ph bestimmt werden. Die Resonanzen für PCP und 1-C₅Me₄ wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = –13.3 (d, ²J_{PP} = 34.3 Hz, PPh), –1.6 (d, ²J_{PP} = 34.9 Hz, PPh) ppm.

⁷Li-NMR (116.7 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 2.4 ppm.

Elementaranalyse: C₄₀H₃₇LiOP₂; ber. (gef.) in %: C 80.23 (78.50), H 6.89 (6.26).

Darstellung von [K{Ph₃PCPPh₂Cp[#]}] 30



Methode A:

$\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^\#$ (100 mg, 0.172 mmol, 1.0 eq), KH (21 mg, 0.516 mmol, 3.00 eq) und KO t Bu (19 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) wurden vorgelegt und in Toluol (8 mL) aufgenommen. Die Suspension wurde für 5 d bei RT gerührt, wobei eine Farbänderung von orange zu braun beobachtet wurde. Der leicht gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol (2 x 4 mL) gewaschen und im FV getrocknet. Überschüssiges KH konnte aufgrund der gleichen Lösungseigenschaften nicht abgetrennt werden.

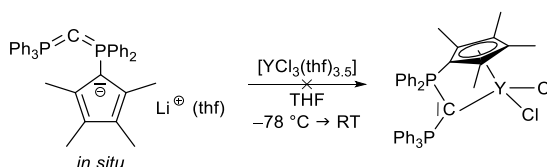
Methode B:

$\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^\#$ (100 mg, 0.172 mmol, 1.0 eq) und BnK (22 mg, 0.17 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst und für 3 d bei RT gerührt, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Feststoff anschließend getrocknet. Weitere Versuche der Aufreinigung durch Waschen mit unpolaren Lösungsmitteln führten stets zu einer Zersetzung des Produkts.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = 1.85 (s, 6H, 3,4- C_5Me_4), 2.18 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4), 6.97-7.01 (m, 5H, *p-Ph*), 7.05-7.10 (m, 10H, *m-Ph*), 7.70-7.77 (m, 6H, *o-Ph*), 8.04-8.11 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = 11.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 5.4 Hz, 2,5- C_5Me_4), 14.0 (s, 3,4- C_5Me_4), 125.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, 3,4- C_5Me_4), 127.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, 2,5- C_5Me_4), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18.7 Hz, *m-Ph*) 128.6 (s, *m-Ph*), 129.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p-Ph*), 130.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 93.7 Hz, *i-Ph*), 131.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 82.1 Hz, *i-Ph*), 132.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, *o-Ph*) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante für *m-Ph* bestimmt werden. Die Resonanzen für PCP und 1- C_5Me_4 , zweites *o-Ph* und zweites *p-Ph* wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = -20.6 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 65.7 Hz, *PPh*), -5.1 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 66.4 Hz, *PPh*) ppm.

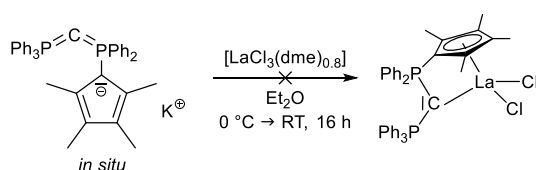
Versuchte Darstellung von $[\text{Y}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\#\}\text{Cl}_2]$ 

$[\text{Li}\{\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^\#\}(\text{thf})]$ (100 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (8 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *n*BuLi (100 μL , 0.258 mmol, 2.42 M in *n*Hexan, 1.50 eq) wurde zugegeben und 30 min gerührt. $[\text{YCl}_3(\text{thf})_3]$ (101 mg, 0.172 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (3 mL) suspendiert und

auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die Lösung mit dem *in situ* hergestellten $\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\#}\text{Li}$ wurde langsam zugetropft und das Kältebad entfernt. Nach 5 min waren alle festen Bestandteile in Lösung gegangen. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der leicht gelbliche Rückstand in Toluol aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wurde über einen Spritzenfilter abgetrennt und das Filtrat im FV vom Lösungsmittel befreit. Der leicht gelbe Feststoff wurde im FV getrocknet.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -4.7$ (m, PPh), 10.1 (m, PPh) ppm.

Versuchte Darstellung von $[\text{La}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\}\text{Cl}_2]$

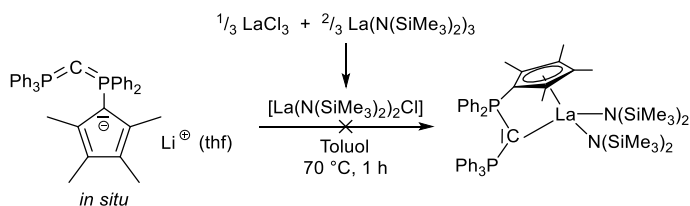


$\text{Ph}_3\text{PCHPPh}_2\text{Cp}^{\#}$ (60 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) und BnK (13 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst und für 5 d bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, der Rückstand mit Toluol (2 mL) gewaschen, im FV getrocknet und anschließend in Et_2O (5 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde zu einer $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Suspension aus $[\text{LaCl}_3(\text{dme})_{0.8}]$ (33 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) in Et_2O (5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung erwärmte über Nacht auf RT. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde über einen Spritzenfilter abgetrennt und das Filtrat im FV vom Lösungsmittel befreit. Der farblose Feststoff wurde im FV getrocknet.

Es wurde lediglich ein Gemisch aus freien Liganden und unbekannter Spezies erhalten.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = 3.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 33.9$ Hz, PPh_2 **23**, 24%), 18.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 15.2$ Hz, PPh , 23%), 20.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 36.6$ Hz, PPh_3 **23**, 31%), 25.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 15.2$ Hz, PPh , 22%) ppm.

Versuchte Darstellung von $[\text{La}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\#}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$



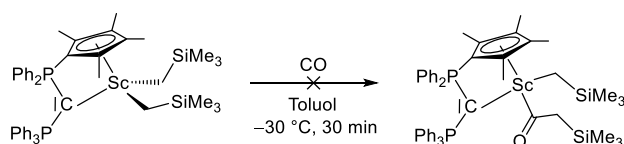
$[\text{Li}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\#\}(\text{thf})]$ (67 mg, 0.11 mmol, 1.0 eq) wurde in Toluol (3 mL) vorgelegt und mit *in situ* hergestelltem $[\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}]$ in Toluol (5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 70 °C gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde eine Reaktionskontrolle durchgeführt.

Neben den Signalen für eine neue Spezies wurden auch Signale des Phosphorylids **23** detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, Toluol, 300 K): $\delta = -2.2$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 19.3$ Hz, PPh , 23%), 1.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 18.3$ Hz, PPh , 23%), 4.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 35.8$ Hz, PPh_2 **23**, 27%), 21.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 35.3$ Hz, PPh_3 **23**, 27%) ppm.

2.1.3 Ausgewählte Reaktivitätsuntersuchungen von Dialkyl-Komplexen

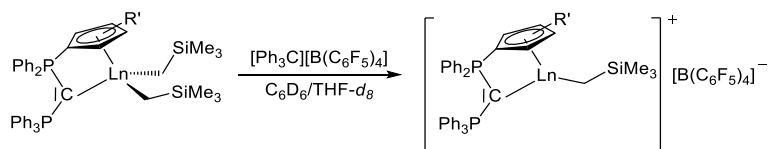
Umsetzung des Dialkyl-Komplexes **26** mit CO



$[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\#\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (30 mg) wurde eingewogen, in Toluol (5 mL) gelöst und auf -30 °C gekühlt. Durch die Lösung wurde für 10 min CO geleitet, welches vorher zur Trocknung durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und einer Säule mit CaCl_2 geleitet wurde. Die Reaktionslösung wurde anschließend mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Es zeigte sich, dass lediglich der Neutralligand zurückerhalten wurde.

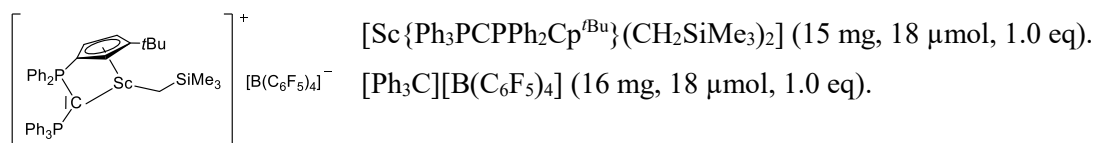
Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{R}'}\}\text{CH}_2\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$, $\text{Cp}^{\text{R}'} = \text{Cp}^\#, \text{Cp}^{\text{tBu}}$



Allgemeine Synthesevorschrift:

$[\text{Ln}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (1.00 eq) wurde in C_6D_6 (0.2 mL) gelöst und mit einer Lösung von $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.00 eq) in C_6D_6 (0.3 mL) versetzt. Anschließend wurde $\text{THF-}d_8$ (0.1 mL) zur besseren Löslichkeit des entstehenden Öls hinzugegotropft. Die Probe wurde direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

Darstellung von [Sc{Ph₃PCPPh₂Cp^{tBu}}CH₂SiMe₃][B(C₆F₅)₄] 31



¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −0.26 (s, 2H, CH₂SiMe₃), −0.11 (s, 9H, Ph₃CCH₂SiMe₃), −0.04 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.91 (s, 2H, Ph₃CCH₂SiMe₃), 5.62-5.65 (m, 1H, C₅H₃), 6.21-6.24 (m, 1H, C₅H₃), 6.39-6.42 (m, 1H, C₅H₃), 6.79 7.09 (m, 30H, *m*-, *p*-Ph; Ph₃CCH₂SiMe₃), 7.21-7.65 (m, 10H, *o*-Ph) ppm.

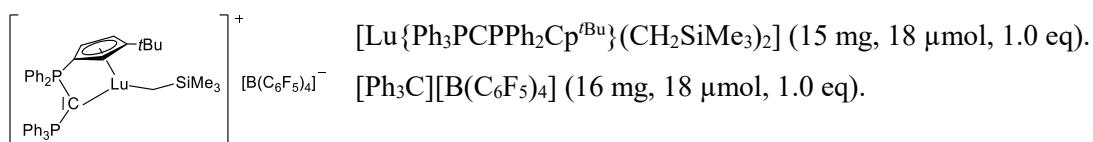
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −1.9 (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), −0.1 (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), 26.3 (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), 31.6 (s, C(CH₃)₃), 43.9 (s, CH₂SiMe₃), 111.2 (d, *J*_{CP} = 14.3 Hz, C₅H₃), 113.4 (d, *J*_{CP} = 16.8 Hz, C₅H₃), 114.2 (d, *J*_{CP} = 15.1 Hz, C₅H₃), 126.4 (d, ³*J*_{CP} = 8.6 Hz, *m*-Ph), 127.9 (d, *m*-Ph), 128.5 (s, *m*-Ph₃CCH₂SiMe₃), 128.7 (s, *p*-Ph₃CCH₂SiMe₃), 129.6 (d, ²*J*_{CP} = 9.1 Hz, *o*-Ph), 129.8 (s, *o*-Ph₃CCH₂SiMe₃), 131.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.2 Hz, *p*-Ph), 131.1 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, ²*J*_{CP} = 9.9 Hz, *o*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak wurde keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt. Die Resonanzen für PCP, Ph₃CCH₂SiMe₃, C(CH₃)₃, *i*-Ph/*i*-Ph₃CCH₂SiMe₃, 1-C₅H₃ und *o*-, *m*-, *p*-C₆F₅ wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −0.3 (d, ²*J*_{PP} = 15.8 Hz, PPh₂), 19.6 (d, ²*J*_{PP} = 15.6 Hz, PPh₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −166.2 (t, ³*J*_{FF} = 18.9 Hz, 8F, *m*-PhF), −162.4 (t, ³*J*_{FF} = 20.9 Hz, 4F, *p*-PhF), −131.7 (d, ³*J*_{FF} = 11.5 Hz, 8F, *o*-PhF) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −16.3 ppm.

Darstellung von [Lu{Ph₃PCPPh₂Cp^{tBu}}CH₂SiMe₃][B(C₆F₅)₄] 32



¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −0.26 (s, 2H, CH₂SiMe₃), −0.11 (s, 9H, Ph₃CCH₂SiMe₃), −0.04 (m, 9H, CH₂SiMe₃), 1.19 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.91 (s, 2H, Ph₃CCH₂SiMe₃), 5.87-5.95 (m, 2H, C₅H₃), 6.31-6.35 (1H, C₅H₃), 6.79-7.10 (m, 30H, *m*-, *p*-Ph; Ph₃CCH₂SiMe₃), 7.21-7.48 (m, 10H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = −1.9 (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), −0.1 (s, CH₂SiMe₃), 31.9 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.7 Hz, C(CH₃)₃), 32.2 (s, C(CH₃)₃), 105.8 (d, *J*_{CP} = 14.1 Hz, C₅H₃),

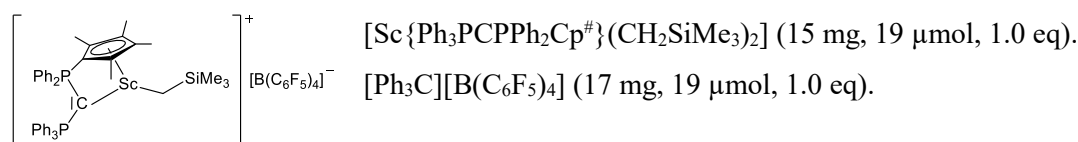
107.1 (d, $J_{CP} = 11.3$ Hz, C_5H_3), 107.8 (d, $J_{CP} = 12.2$ Hz, C_5H_3), 126.5 ($^3J_{CP} = 7.8$ Hz, *m-Ph*), 128.6 (s, *m-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 128.8 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, *m-Ph*), 129.7 (s, *p-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 129.8 (s, *o-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 131.3 (d, $^4J_{CP} = 3.6$ Hz, *p-Ph*), 131.3 (d, $^4J_{CP} = 3.6$ Hz, *p-Ph*), 132.0 (d, $^2J_{CP} = 12.0$ Hz, *o-Ph*), 132.4 (d, $^2J_{CP} = 10.2$ Hz, *o-Ph*) ppm. Die Resonanzen für PCP, CH₂SiMe₃, Ph₃CCH₂SiMe₃, Ph₃CCH₂SiMe₃, *i-Ph*, *i-Ph*₃CCH₂SiMe₃, 1-C₅H₃ und *o*-, *m*-, *p*-C₆F₅ wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): $\delta = -2.7$ (d, $^2J_{PP} = 9.2$ Hz, PPh₂), 17.2 (d, $^2J_{PP} = 10.3$ Hz, PPh₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): $\delta = -166.3$ (t, $^3J_{FF} = 16.4$ Hz, 8F, *m-PhF*), -162.5 (t, $^3J_{FF} = 20.8$ Hz, 4F, *p-PhF*), -131.8 (d, $^3J_{FF} = 11.2$ Hz, 8F, *o-PhF*) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ 5:1, 300 K): $\delta = -16.3$ ppm.

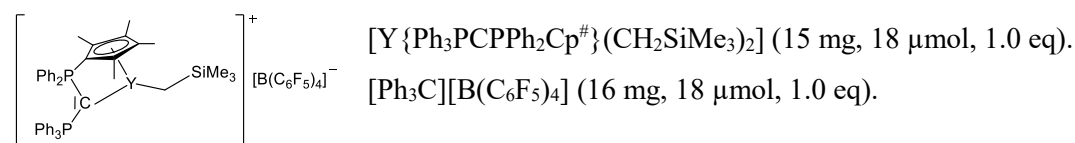
Versuchte Darstellung von [Sc{Ph₃PCPPh₂Cp[#]}CH₂SiMe₃][B(C₆F₅)₄]



Es konnte lediglich eine unselektive Umsetzung beobachtet werden.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): $\delta = -2.5$ (m), -2.2 (s), 1.0 (s), 7.4 (d), 12.9 (s), 19.1 (d), 20.9 (s) ppm.

Darstellung von [Y{Ph₃PCPPh₂Cp[#]}CH₂SiMe₃][B(C₆F₅)₄] 33



¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): $\delta = -0.28$ (d, 2H, $\delta_{HY} = 6.1$ Hz, CH₂SiMe₃), -0.04 (s, 9H, Ph₃CCH₂SiMe₃), -0.19 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 1.43 (s, 6H, 2,5-C₅Me₄), 1.88 (s, 6H, 3,4-C₅Me₄), 2.12 (s, 2H, Ph₃CCH₂SiMe₃), 6.84-7.09 (m, 15H, *m*-, *p-Ph*; 15H, CPh₃), 7.24-7.32 (m, 6H, *o-Ph*), 7.50-7.59 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): $\delta = -0.2$ (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), 1.3 (s, CH₂SiMe₃), 11.8 (s, 3,4-C₅Me₄), 13.6 (s, 2,5-C₅Me₄), 32.5 (s, Ph₃CCH₂SiMe₃), 128.1 (d, $^3J_{CP} = 18.6$ Hz, *m-Ph*), 128.6 (d, $^3J_{CP} = 14.7$ Hz, *m-Ph*), 128.5 (s, *m-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 129.6 (s, *p-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 129.8 (s, *o-Ph*₃CCH₂SiMe₃), 130.8 (d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz, *p-Ph*), 131.3 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 132.2 (d,

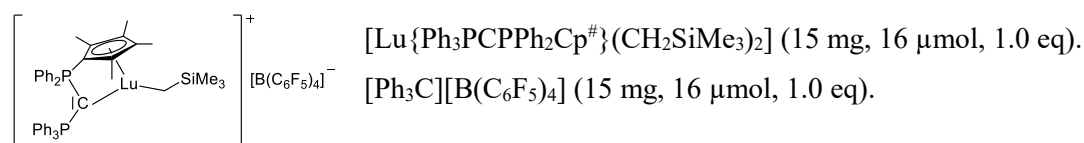
$^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, *o-Ph*), 132.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, *o-Ph*) ppm. Die Resonanzen für PCP, CH_2SiMe_3 , *i-Ph*, *i-Ph* $_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ und *o*-, *m*-, *p*- C_6F_5 wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -2.5$ – -2.3 (m, PPh_2), 18.1–18.3 (m, PPh_3) ppm.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -167.1$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 17.7$ Hz, 8F, *m-PhF*), -163.4 (t, $^3J_{\text{FF}} = 20.7$ Hz, 4F, *p-PhF*), -131.9 (d, $^3J_{\text{FF}} = 8.9$ Hz, 8F, *o-PhF*) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -16.2$ ppm.

Darstellung von $[\text{Lu}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\#\}\text{CH}_2\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 34



^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -0.25$ (s, 2H, CH_2SiMe_3), -0.09 (s, 9H, $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), -0.03 (s, 9H, CH_2SiMe_3), 1.43 (s, 6H, 2,5- C_5Me_4), 1.86 (s, 6H, 3,4- C_5Me_4), 1.91 (s, 2H, $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 6.81–7.07 (m, 30H, *m*-, *p-Ph*; $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 7.25–7.38 (m, 6H, *o-Ph*), 7.53–7.59 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -1.9$ (s, $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), -0.1 (s, CH_2SiMe_3), 2.1 (11.1 (s, 3,4- C_5Me_4), 12.8 (s, 2,5- C_5Me_4), 26.9 (s, $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 126.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, *m-Ph*), 128.5 (s, *m-Ph* $_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, *m-Ph*), 129.7 (s, *p-Ph* $_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 129.9 (s, *o-Ph* $_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, *p-Ph*), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, *p-Ph*), 131.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, *o-Ph*), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, *o-Ph*), 149.1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 241.3$ Hz, *o-CF* $_5$) ppm. Die Resonanzen für PCP, $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$, CH_2SiMe_3 , *i-Ph*, *i-Ph* $_3\text{CCH}_2\text{SiMe}_3$ sowie *m-CF* $_5$ und *p-CF* $_5$ wurden nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -2.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 8.9$ Hz, PPh_2), 18.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 7.2$ Hz, PPh_3) ppm.

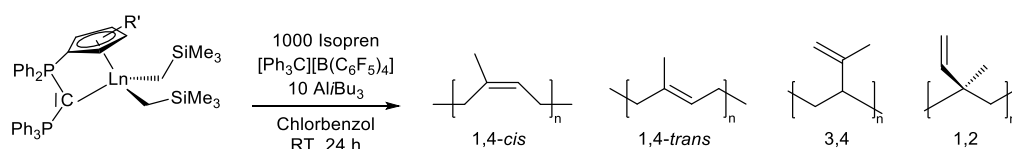
^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -166.3$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.2$ Hz, 8F, *m-PhF*), -162.6 (t, $^3J_{\text{FF}} = 18.2$ Hz, 4F, *p-PhF*), -131.7 (d, $^3J_{\text{FF}} = 11.9$ Hz, 8F, *o-PhF*) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): $\delta = -16.2$ ppm.

Polymerisation von Isopren

Allgemeine Vorgehensweise:

Zur Trocknung wurde Isopren 24 h über CaH_2 gerührt und anschließend destilliert. Gelagert wurde Isopren bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$. Für die Polymerisationen wurden Zentrifugenschlenks (NS 14) genutzt. Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung betrug 10 mL ($c = 1\text{ mol/L}$), wobei 1.0 mL Isopren (10 mmol) verwendet wurde. Zum Abbruch der Polymerisation wurde etwas nasses Toluol zur Reaktionslösung beigelegt und diese anschließend zum Ausfällen des Polymers in salzsaures Methanol (100 mL) gegeben. Zur Stabilisierung wurde die HCl-saure Methanol-Lösung mit einer Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol versetzt. Bei hochviskosen Lösungen wurden diese mit etwas Toluol verdünnt. Die Reaktionsgefäße wurden teilweise mehrmals mit Toluol nachgespült. Das erhaltene farlose Polymer wurde abfiltriert und 16 h bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.



Allgemeine Synthesevorschrift:

Der Präkatalysator (10.0 μmol , 1.00 eq) wurde vorgelegt und in 7.5 mL Chlorbenzol gelöst und mit Isopren (1.0 mL, 10.0 mmol, 1000 eq) versetzt. Anschließend wurde $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.5 mL, 6 mg/mL in Chlorbenzol, 10.0 μmol , 1.00 eq) hinzugegeben. Zum Starten der Polymerisation wurde $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (28 μL , 3.48 M in Toluol, 100 μmol , 10.0 eq) langsam zugetropft und die Reaktionslösung wurde für 24 h bei RT gerührt.

Tabelle 17: Einwaagen für die Isoprenpolymerisation.

Präkatalysator	mKat/mg	nKat/ μmol
$[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{t\text{Bu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 24	8.82	11.0
$[\text{Sc}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{t\text{Bu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 25	8.16	10.2
$[\text{Lu}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^{t\text{Bu}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 26	9.58	10.3
$[\text{Y}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\# \}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 27	8.23	9.76
$[\text{Lu}\{\text{Ph}_3\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\# \}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 28	8.96	9.64

Die Anteile der Isomere wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei sich auf das Integral der sp^2 -gebundenen Methylgruppe bezogen wurde. Die Integralbestimmung bei überlagerten Signalen erfolgte mittels Linienformanalysen des Programms MNova.^[224]

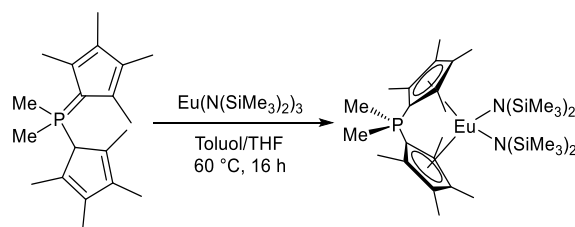
Tabelle 18: Ergebnisse der Polymerisationskatalyse.

Präkatalysator	Ausbeute (%)	1,4- <i>cis</i> (%)	1,4- <i>trans</i> (%)	3,4 (%)	1,2 (%)
[Sc{Ph ₃ PCPPPh ₂ Cp ^{tBu} }(CH ₂ SiMe ₃) ₂] 24	94	48	33	19	0
[Sc{Ph ₃ PCPPPh ₂ Cp ^{tBu} }(CH ₂ SiMe ₃) ₂] 24	29	74	11	15	0
[Lu{Ph ₃ PCPPPh ₂ Cp ^{tBu} }(CH ₂ SiMe ₃) ₂] 26	30	61	21	17	0
[Y{Ph ₃ PCPPPh ₂ Cp [#] }(CH ₂ SiMe ₃) ₂] 27	31	64	12	24	0
[Lu{Ph ₃ PCPPPh ₂ Cp [#] }(CH ₂ SiMe ₃) ₂] 28	35	46	29	25	0

^a Reaktion wurde ohne Al*i*Bu₃ durchgeführt.

2.1.4 Darstellung von phosphorverbrückten *ansa*-Metallocenen

Darstellung von [Eu{Me₂P(Cp[#])₂}(N(SiMe₃)₂)₂] **37**

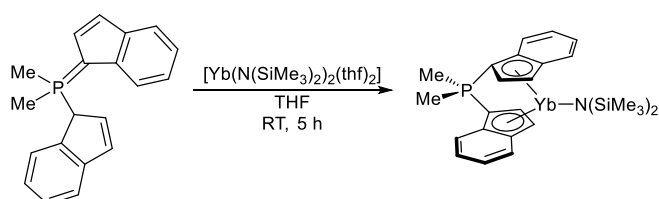


Me₂P(C₅Me₄H)(Cp[#]) (142 mg, 0.469 mmol, 1.00 eq) und Eu(N(SiMe₃)₂)₃ (406 mg, 0.641 mmol, 1.40 eq) wurden in Toluol/THF (8 mL, 3/1) suspendiert. Die orangefarbene Suspension wurde für 16 h bei 60 °C gerührt. Ungelöste Bestandteile wurden über einen Spritzenfilter abgetrennt. Das klare Filtrat wurde im FV vom Lösungsmittel befreit, der orangefarbene Feststoff mit Pentan (2 x 5 mL) gewaschen und getrocknet.

Elementaranalyse: C₃₂H₆₆EuN₂PSi₄, ber. (gef.) in %: C 49.65 (47.80), H 8.59 (8.66), N 3.62 (3.74).

Einkristalle des Monoamido-Komplexes [Eu{Me₂P(Cp[#])₂}(N(SiMe₃)₂)] **37a** konnten aus der Reaktionslösung bei RT erhalten werden.

Darstellung von [Yb{Me₂P(Ind)₂}(N(SiMe₃)₂)]^[116] **38**



$\text{Me}_2\text{P}(\text{IndH})(\text{Cp}^{\text{Ind}})$ (100 mg, 0.344 mmol, 1.00 eq) und $[\text{Yb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_2]$ (219 mg, 0.344 mmol, 1.00 eq) wurden in THF (5 mL) gelöst und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der grüne Rückstand mit *n*Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 0.00 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.09 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 12.9 Hz, 6H, PMe_2), 6.16-6.20 (m, 2H, H_{Ind}), 6.48-6.53 (m, 4H, H_{Ind}), 6.88-6.93 (m, 2H, H_{Ind}), 7.28-7.34 (m, 4H, H_{Ind}) ppm.

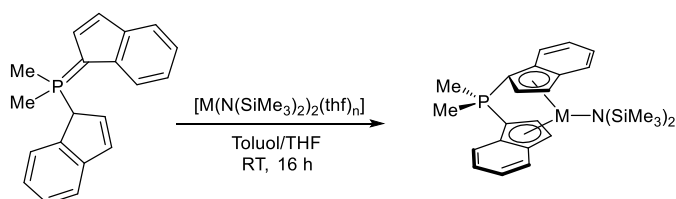
^1H -NMR (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = 0.23 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.87 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.0 Hz, 6H, PMe_2), 6.60-6.63 (m, 2H, H_{Ind}), 6.69-6.75 (m, 2H, H_{Ind}), 6.81-6.86 (m, 2H, H_{Ind}), 7.17-7.19 (m, 2H, H_{Ind}), 7.37-7.39 (m, 2H, H_{Ind}), 7.67-7.69 (m, 2H, H_{Ind}) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = 5.7 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 14.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 61.6 Hz, PMe_2), 80.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.3 Hz, 1- C_{Ind}), 101.6 (d, J_{CP} = 13.7 Hz, C_{Ind}), 115.3 (s, C_{Ind}), 115.9 (s, C_{Ind}), 117.5 (s, C_{Ind}), 120.1 (d, J_{CP} = 1.6 Hz, C_{Ind}), 124.9 (d, J_{CP} = 15.6 Hz, C_{Ind}), 134.2 (d, J_{CP} = 13.8 Hz, C_{qInd}), 136.7 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, C_{qInd}) ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF- d_8 , 300 K): δ = -10.8 ppm.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = -12.2 ppm.

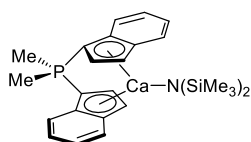
Darstellung von $[\text{M}\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, M = Ca (39), Sr (40)



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{Me}_2\text{P}(\text{IndH})(\text{Ind})$ (1.00 eq) und $[\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{thf})_n]$ (1.00 eq) wurden in einem Toluol/THF-Gemisch (8 mL, 3/1) gelöst 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand mit *n*Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und im FV getrocknet. Verunreinigungen mit $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ konnten auch nach wiederholtem Waschen nicht entfernt werden.

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{Me}_2\text{P}(\text{Ind})_2\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 39



$\text{Me}_2\text{P}(\text{IndH})(\text{Cp}^{\text{Ind}})$ (123 mg, 0.424 mmol, 1.00 eq).

$[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ (152 mg, 0.424 mmol, 1.00 eq).

RT, 16 h.

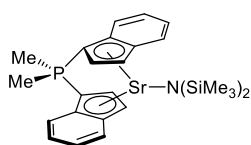
Grüner Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 0.23 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 1.86 (d, ²J_{HP} = 13.1 Hz, 6H, PMe₂), 6.62-6.67 (m, 2H, *H*Ind), 6.68-6.71 (m, 2H, *H*Ind), 6.79-6.84 (m, 2H, *H*Ind), 7.17-7.19 (m, 2H, *H*Ind), 7.34-7.36 (m, 2H, *H*Ind), 7.66-7.69 (m, 2H, *H*Ind) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 5.8 (s, N(SiMe₃)₂), 13.3 (d, ¹J_{CP} = 62.4 Hz, PMe₂), 81.2 (d, ¹J_{CP} = 115.1 Hz, 1-*C*Ind), 102.1 (d, *J*_{CP} = 13.4 Hz, *C*Ind), 115.4 (s, *C*Ind), 116.0 (s, *C*Ind), 116.2 (s, *C*Ind), 120.7 (d, *J*_{CP} = 1.7 Hz, *C*Ind), 124.5 (d, *J*_{CP} = 15.2 Hz, *C*Ind), 132.8 (d, *J*_{CP} = 15.0 Hz, *C*_qInd), 136.1 (d, *J*_{CP} = 13.7 Hz, *C*_qInd) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = -12.8 ppm.

Darstellung von [Sr{Me₂P(Ind)₂}N(SiMe₃)₂] 40



Me₂P(IndH)(Cp^{Ind}) (107 mg, 0.369 mmol, 1.00 eq).

[Sr(N(SiMe₃)₂)₂] (144 mg, 0.353 mmol, 0.96 eq).

RT, 16 h.

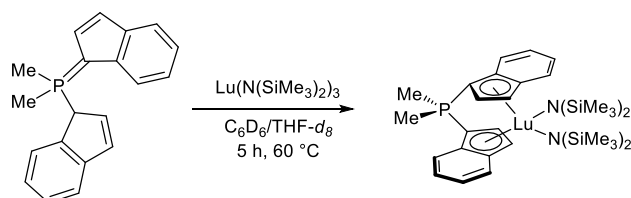
Grüner Feststoff.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 0.20 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 1.86 (d, ²J_{HP} = 13.1 Hz, 6H, PMe₂), 6.58-6.61 (m, 2H, *H*Ind), 6.67-6.72 (m, 2H, *H*Ind), 6.78-6.83 (m, 2H, *H*Ind), 7.17-7.18 (m, 2H, *H*Ind), 7.34-7.37 (m, 2H, *H*Ind), 7.64-7.67 (m, 2H, *H*Ind) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 5.9 (s, N(SiMe₃)₂), 12.3 (d, ¹J_{CP} = 62.6 Hz, PMe₂), 104.2 (d, *J*_{CP} = 11.8 Hz, *C*Ind), 117.8 (s, *C*Ind), 117.9 (s, *C*Ind), 118.9 (s, *C*Ind), 122.1 (d, *J*_{CP} = 0.9 Hz, *C*Ind), 122.7 (d, *J*_{CP} = 16.0 Hz, *C*Ind), 134.2 (d, *J*_{CP} = 13.8 Hz, *C*_qInd), 136.7 (d, *J*_{CP} = 14.9 Hz, *C*_qInd) ppm. Die Resonanzen für 1-*C*Ind und *C*_qInd wurden nicht detektiert.

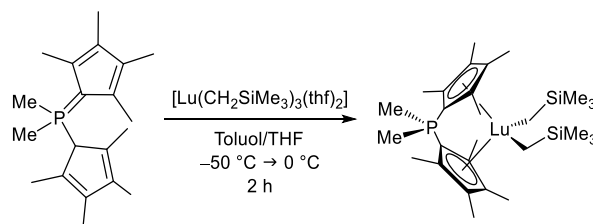
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = -7.2 ppm.

Darstellung von [Lu{Me₂P(Ind)₂}N(SiMe₃)₂] 41



In einem NMR-Röhrchen wurden Me₂P(IndH)(Cp^{Ind}) (10 mg, 34 μmol, 1.0 eq) und Lu(N(SiMe₃)₂)₃ (23 mg, 34 μmol, 1.0 eq) vorgelegt, in C₆D₆ (0.6 mL) aufgenommen und zur besseren Löslichkeit mit THF-*d*₈ (0.1 ml) versetzt. Nach 5 h bei 60 °C wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht.

Darstellung von [Lu{Me₂P(Cp[#])₂}(CH₂SiMe₃)₂] 43



Zu einer $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{Cp}^{\#})$ (100 mg, 0.331 mmol, 1.00 eq) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von $[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (193 mg, 0.331 mmol, 1.00 eq) in THF (6 mL) bei getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im FV wurde der schwach gelbe Rückstand mit wenig *n*Hexan (2 x 2 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

Ausbeute: 97 mg, 0.15 mmol, 45%.

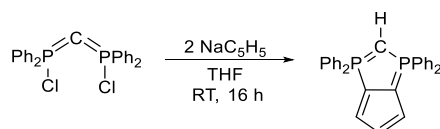
¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = -1.70$ (s, 4H, CH_2SiMe_3), -0.12 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 2.18 (s, 12H, 3,4- C_5Me_4), 2.05 (s, 12H, 2,5- C_5Me_4), 2.47 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, 6H, PMe_2) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = 5.1$ (s, CH_2SiMe_3), 12.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 14.7 (s, 3,4- C_5Me_4), 15.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.1$ Hz, PMe_2), 32.5 (s, CH_2SiMe_3), 116.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 125.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, 3,4- C_5Me_4) ppm. Die Resonanz für 1- C_5Me_4 wurde nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-*d*₈, 300 K): $\delta = 5.7$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{LuPSi}_2$, ber. (gef.) in %: C 50.67 (49.70), H 8.05 (7.52).

2.1.5 Darstellung des Diphosphols 44 und dessen Koordinationschemie



$\text{ClPh}_2\text{PCPPH}_2\text{Cl}$ (1.25 g, 2.76 mmol, 1.00 eq) und NaC_5H_5 (486 mg, 5.51 mmol, 2.00 eq) wurden zusammen vorgelegt, in THF (50 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die unlöslichen Bestandteile wurden über Celite® abfiltriert und das braune Filtrat im FV vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene hellbraune Feststoff wurde drei Mal mit *n*Hexan (je 8 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

Ausbeute: 0.66 g, 1.48 mmol, 55%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 1.52 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 7.9 Hz, 1H, PCHP), 6.50-6.53 (m, 3H, 2,3,4- C_5H_3), 7.39-7.51 (m, 12H, *m*, *p*-Ph), 7.70-7.77 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.47 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 7.9 Hz, 1H, PCHP), 6.95-7.00 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.02-7.05 (m, 2H, 2,4- C_5H_3), 7.26-7.30 (m, 1H, 3- C_5H_3), 7.73-7.79 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 2.0 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 113.1 Hz, PCHP), 113.1 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.5 Hz, 2,4- C_5H_3), 121.3 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.5 Hz, 3- C_5H_3), 128.9 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.3 Hz, *m*-Ph), 131.4 (s, *p*-Ph), 131.8 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.5 Hz, *o*-Ph), 134.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 92.4 Hz, *i*-Ph), 150.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 91.3 Hz, 1,5- C_5H_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 3.2 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 112.1 Hz, PCHP), 114.0 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 13.8 Hz, 2, 4- C_5H_3), 122.7 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 14.9 Hz, 3- C_5H_3), 128.6 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, *m*-Ph), 130.8 (s, *p*-Ph), 131.9 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.6 Hz, *o*-Ph), 135.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 91.8 Hz, *i*-Ph), 157.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 91.3 Hz, 1,5- C_5H_3) ppm.

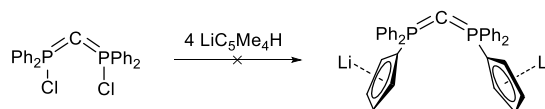
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 16.1 ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 16.2 ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{P}_2$, ber. (gef.) in %: C 80.71 (78.56), H 5.42 (5.49).

HR-LIFDI-MS: *m/z*: gef.: 446.1351, ber. für $[\text{M}]^+$: 446.1353.

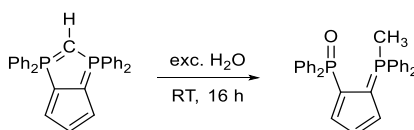
Versuch der Darstellung von $[\text{Li}\{\text{Cp}^\# \text{Ph}_2\text{PCPPh}_2\text{Cp}^\#\}\text{Li}]$



$\text{ClPh}_2\text{PCPPh}_2\text{Cl}$ (150 mg, 0.33 mmol, 1.0 eq) und $\text{LiC}_5\text{Me}_4\text{H}$ (169 mg, 1.32 mmol, 4.00 eq) wurden zusammen vorgelegt, in Toluol (8 mL) aufgenommen und für 16 h bei RT gerührt. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden. Nach 5 h Erhitzen bei 70 °C wurde lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet. Bei einer erneuten Reaktion unter Refluxbedingungen in Et_2O für fünf Tage wurde ebenfalls eine unselektiven Umsetzung beobachtet.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, Et_2O , 300 K): δ = 6.6, 13.7, 15.3, 23.3 (Edukt), 46.3, 52.0 ppm.

Darstellung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_3\text{-C}_5\text{H}_3\text{-OPPh}_2$ 45



Ph₂P-CH-PPh₂-C₅H₃ (1.0 eq) wurde in einem NMR-Röhrchen in CD₂Cl₂ (0.6 mL) gelöst und mit einem Tropfen entgastem H₂O versetzt. Die Reaktionslösung wurde nach 16 h bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch untersucht.

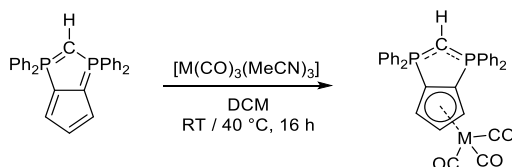
¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 2.79 (d, ²J_{HP} = 14.2 Hz, PCH₃), 5.86-5.91 (m, 1H, 2/4-C₅H₃), 6.10-6.15 (m, 1H, 3-C₅H₃), 6.30-6.36 (m, 1H, 2/4-C₅H₃), 7.34-7.56 (m, 20H, *o*-, *m*-, *p*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 13.8 (d, ¹J_{CP} = 62.1 Hz, PCH₃), 113.2-113.5 (m, 3-C₅H₃), 126.0-126.4 (m, 2/4-C₅H₃), 126.7-127.1 (m, 2/4-C₅H₃), 128.2 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, *m*-Ph), 128.9 (d, ¹J_{CP} = 61.3 Hz, *i*-Ph), 129.0 (d, ³J_{CP} = 12.2 Hz, *m*-Ph), 130.8 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.7 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 131.9 (d, ²J_{CP} = 9.7 Hz, *o*-Ph), 132.8 (d, ²J_{CP} = 9.9 Hz, *o*-Ph), 137.8 (d, ¹J_{CP} = 102.8 Hz, 1,5-C₅H₃) ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 300 K): δ = 12.6 (d, ³J_{PP} = 1.0 Hz, PPh₂CH₃), 25.9 (s, ³J_{PP} = 1.0 Hz, PPh₂O) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z*: gef.: 465.1540, ber. für [M+H]⁺: 465.1537.

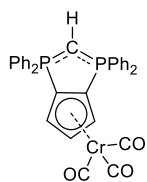
Darstellung von [M{Ph₂PCHPPh₂-C₅H₃}(CO)₃], M = Cr, Mo, W



Allgemeine Synthesevorschrift:

Ph₂P-CH-PPh₂-C₅H₃ (1.0 eq) und [M(CO)₃(MeCN)₃] (1.1 eq) wurden in DCM vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei RT und bei unvollständiger Reaktion anschließend bei 40 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel beobachtet werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der erhaltene Feststoff mit *n*Hexan gewaschen und im FV getrocknet.

Darstellung von [Cr{Ph₂PCHPPh₂-C₅H₃}(CO)₃] 47



Ph₂P-CH-PPh₂-C₅H₃ (80 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq).

[Cr(CO)₃(MeCN)₃] (50 mg, 0.19 mmol, 1.1 eq).

DCM (6 mL), RT, 16 h → 40°C, 1 h.

Grüner Feststoff.

Ausbeute: 62 mg, 0.11 mmol, 60%.

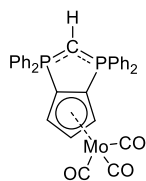
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 1.56 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 7.6 Hz, PCHP), 4.85-4.82 (m, 1H, 3- C_5H_3), 5.27-5.29 (m, 2H, 2,4- C_5H_3), 7.40-7.66 (m, 16H, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 7.90-7.98 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = -0.85 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.4 Hz, PCHP), 88.2 (t, 3- C_5H_3), 88.7 (m, 2,4- C_5H_3), 128.9 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.8 Hz, *m*-Ph), 129.4 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.3 Hz, *m*-Ph), 131.6 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.6 Hz, *o*-Ph), 132.4 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.1 Hz, *o*-Ph), 132.9 (t, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.5 Hz, *p*-Ph) ppm. Die Resonanz von 3- C_5H_3 ist zu gering um die Kopplungskonstante zu bestimmen. Die Resonanzen für 1-, 5- C_5H_3 , *i*-Ph und CO wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 23.6 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 428 (w), 509 (s), 583 (m), 689 (s), 742 (m), 796 (w), 867 (w), 909 (w), 947 (w), 1023 (w), 1103 (m), 1134 (m), 1203 (w), 1259 (w), 1308 (w), 1434 (m), 1585 (w), 1786 (vs), 1906 (s), 2013 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Mo}\{\text{Ph}_2\text{P-CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3\}(\text{CO})_3]$ 48



$\text{Ph}_2\text{P-CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3$ (150 mg, 0.336 mmol, 1.00 eq).

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (112 mg, 0.370 mmol, 1.10 eq).

DCM (8 mL), RT, 16 h.

Brauner Feststoff.

Ausbeute: 128 mg, 0.204 mmol, 61%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 1.54 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 8.2 Hz, 1H, PCHP), 5.50-5.51 (m, 1H, 3- C_5H_3), 5.83-5.85 (m, 2H, 2,4- C_5H_3), 7.41-7.70 (m, 16H, *o*-, *m*-, *p*-Ph), 7.90-7.98 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = -0.59 (s, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.8 Hz, PCHP), 92.3 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.7 Hz, 2,4- C_5H_3), 94.7 (m, 3- C_5H_3), 129.1 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.9 Hz, *m*-Ph), 129.5 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.3 Hz, *m*-Ph), 131.7 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.5 Hz, *o*-Ph), 132.5 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.9 Hz, *o*-Ph), 133.3 (t, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.5 Hz, *p*-Ph), 212.3 (s, CO) ppm. Die Resonanz von 3- C_5H_3 ist zu gering, um die Kopplungskonstante zu bestimmen. Die Resonanzen für 1-, 5- C_5H_3 und *i*-Ph wurden nicht detektiert.

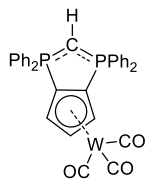
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 23.0 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 435 (w), 447 (w), 462 (m), 485 (vs), 513 (m), 589 (m), 604 (m), 639 (s), 689 (s), 708 (w), 722 (w), 740 (w), 470 (w), 797 (w), 863 (w), 913 (s), 997 (w), 1027 (m), 1099 (m), 1141 (m), 1209 (w), 1436 (m), 1789 (s), 1815 (s), 1922 (s) cm^{-1} .

LIFDI-MS: m/z : gef.: 628.0233, ber. für $[\text{M}]^+$: 628.0255.

Einkristalle konnten aus einer DCM-Lösung bei RT erhalten werden.

Darstellung von $[\text{W}\{\text{Ph}_2\text{P-CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3\}(\text{CO})_3]$ 49



$\text{Ph}_2\text{P-CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3$ (84 mg, 0.19 mmol, 1.0 eq)

$[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (81 mg, 0.21 mmol, 1.1 eq)

DCM (8 mL), RT, 16 h \rightarrow 40°C, 20 h.

Brauner Feststoff.

Ausbeute: 64 mg, 0.09 mmol, 48%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 1.55 (t, $^2J_{\text{HP}}$ = 8.3 Hz, 1H, *PCHP*), 5.43-5.45 (m, 1H, 3- C_5H_3), 5.75-5.77 (m, 2H, 2,4- C_5H_3), 7.43-7.74 (m, 16H, *o*-, *m*-, *p*-*Ph*), 7.87-7.94 (m, 4H, *o*-*Ph*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = -0.41 (t, $^1J_{\text{CP}}$ = 118.0 Hz, *PCHP*), 89.1 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.6 Hz, 2,4- C_5H_3), 91.9 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.2 Hz, 3- C_5H_3), 129.1 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.9 Hz, *m*-*Ph*), 129.5 (t, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.3 Hz, *m*-*Ph*), 131.8 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.6 Hz, *o*-*Ph*), 132.6 (t, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.9 Hz, *o*-*Ph*), 133.3 (t, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.7 Hz, *p*-*Ph*), 219.8 (s, CO) ppm. Die Resonanzen für 1-, 5- C_5H_3 und *i*-*Ph* wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K): δ = 23.5 ppm.

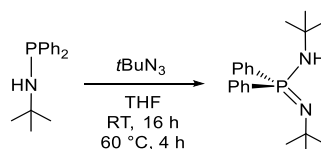
IR: $\tilde{\nu}$ = 508 (s), 583 (m), 688 (s), 713 (m), 742 (m), 797 (w), 867 (w), 907 (m), 947 (w), 995 (w), 1023 (m), 1103 (s), 1134 (m), 1202 (w), 1259 (w), 1308 (w), 1433 (m), 1479 (w), 1585 (m), 1784 (vs), 1903 (s), 1972 (w), 2014 (w), 2073 (w), 2961 (w), 3053 (w) cm^{-1} .

HR-LIFDI-MS: m/z : gef.: 714.0708, ber. für $[\text{M}]^+$: 714.0710.

2.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen

2.2.1 Darstellung der Aminoiminophosphorane

Darstellung von $\text{H}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}^{[344]}$ 50



$\text{Ph}_2\text{P-NH}t\text{Bu}$ (2.04 g, 7.93 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (20 mL) vorgelegt und $t\text{BuN}_3$ (1.18 g, 11.9 mmol, 1.50 eq) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose, voluminöse Feststoff wurde durch Erhitzen auf 60 °C gelöst und die Reaktionslösung für weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 2.11 g, 6.43 mmol, 81%.

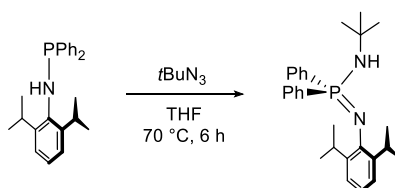
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.19 (br s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.53 (br s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.52 (s, 1H, NH), 7.06-7.09 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.82-7.90 (m, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 32.5 (br s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 (br s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.9 (br s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.9 (s, *m*-Ph), 130.7 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, *o*-Ph), 139.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 125.3 Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak wurde keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = -21.1 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 422 (w), 470 (m), 501 (m), 550 (s), 696 (s), 735 (m), 817 (w), 860 (w), 921 (w), 987 (s), 1025 (w), 1068 (w), 1105 (s), 1214 (s), 1284 (s), 1357 (m), 1433 (w), 1475 (w), 2861 (w), 2960 (w), 3055 (w), 3376 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}^{[326]}$ 51



Ph₂P-NHDipp (3.12 g, 8.63 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (20 mL) vorgelegt und mit *t*BuN₃ (1.28 g, 12.9 mmol, 1.50 eq) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 6 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 3.25 g, 7.51 mmol, 87%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.08 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.25 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2.66 (d, ²J_{HP} = 7.7 Hz, 1H, NH), 3.83 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 7.00-7.09 (m, 7H, *m*-, *p*-Ph, *p*-C₆H₃), 7.24-7.27 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.87-7.94 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 0.98 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.85 (d, ²J_{HP} = 9.4 Hz, 1H, NH), 6.57-6.62 (m, 1H, *p*-C₆H₃), 6.84-6.87 (m, 2H, *m*-C₆H₃), 7.35-7.37 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.85-7.93 (m, 4H, *o*-Ph) ppm. Die Resonanz für CH(CH₃)₂ ist vom Lösungsmittelsignal überlagert.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 24.4 (s, CH(CH₃)₂), 29.1 (s, CH(CH₃)₂), 32.1 (d, ³J_{CP} = 3.8 Hz, C(CH₃)₃), 52.4 (d, ²J_{CP} = 3.0 Hz, C(CH₃)₃), 119.7 (d, ⁵J_{CP} = 1.9 Hz, *p*-C₆H₃), 123.4 (s, *m*-C₆H₃), 128.4 (d, ³J_{CP} = 12.7 Hz, *m*-Ph), 130.7 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.1 (d, ²J_{CP} = 9.5 Hz, *o*-Ph), 136.9 (d, ¹J_{CP} = 131.5 Hz, *i*-Ph), 142.1 (d, ²J_{CP} = 8.3 Hz, *i*-C₆H₃), 144.8 (s, *o*-C₆H₃) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 24.3 (s, CH(CH₃)₂), 29.2 (s, CH(CH₃)₂), 32.3 (d, ³J_{CP} = 3.8 Hz, C(CH₃)₃), 52.8 (d, ²J_{CP} = 2.7 Hz, C(CH₃)₃), 119.0 (d, ⁵J_{CP} = 2.2 Hz, *p*-C₆H₃), 123.1 (s, *m*-C₆H₃), 128.6 (d, ³J_{CP} = 12.6 Hz, *m*-Ph), 130.9 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.7 (d, ²J_{CP} = 9.5 Hz, *o*-Ph), 138.2 (d, ¹J_{CP} = 130.9 Hz, *i*-Ph), 142.3 (d, ²J_{CP} = 8.1 Hz, *i*-C₆H₃), 145.5 (s, *o*-C₆H₃) ppm.

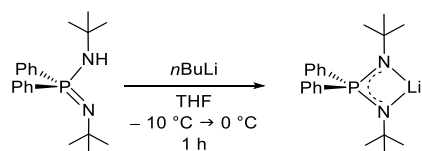
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -16.0 ppm.

³¹P-NMR (121.5 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = -17.6 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 500 (s), 567 (s), 697 (s), 731 (s), 753 (s), 775 (s), 799 (w), 836 (w), 928 (w), 1004 (s), 1032 (m), 1075 (m), 1112 (s), 1199 (m), 1221 (w), 1258 (w), 1302 (w), 1379 (vs), 1432 (vs), 1588 (w), 2861 (w), 2954 (w), 3052 (m), 3339 (m) cm⁻¹.

2.2.2 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Alkalimetalle

Darstellung von [Li{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}] 52



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (300 mg, 0.913 mmol, 1.00 eq) wurde in THF (15 mL) gelöst und auf -10 °C gekühlt. Eine Lösung von *n*BuLi (320 μ L, 0.928 mmol, 2.9 M in *n*Hexan, 1.02 eq) wurde langsam

zugetropft und die Reaktionslösung bei 0 °C für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der Rückstand mit *n*Pentan gewaschen. Der Überstand wurde dekantiert und der farblose Rückstand im FV getrocknet.

Ausbeute: 106 mg, 0.317 mmol, 69%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.21 (s, 36H, C(CH₃)₃), 7.19-7.28 (m, 12H *m*-, *p*-Ph), 8.15-8.21 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 34.9 (d, ³*J*_{CP} = 9.5 Hz, C(CH₃)₃), 51.5 (d, ²*J*_{CP} = 0.6 Hz, C(CH₃)₃), 127.8 (d, ³*J*_{CP} = 10.5 Hz, *m*-Ph), 129.7 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 133.3 (d, ²*J*_{CP} = 9.2 Hz, *o*-Ph), 140.6 (d, ¹*J*_{CP} = 81.3 Hz, *i*-Ph) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 12.3 ppm.

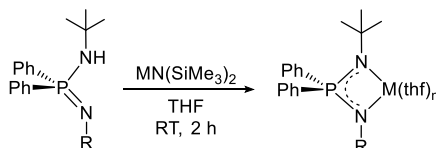
⁷Li-NMR (116.7 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 2.7 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 449 (w), 523 (s), 598 (m), 630 (m), 831 (m), 1025 (w), 1103 (m), 1119 (m), 1201 (m), 1353 (w), 1379 (w), 1433 (w), 2854 (w), 2953 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₀H₅₆Li₂N₄P₂, ber. (gef.) in %: C 71.84 (70.80), H 8.44 (8.30), N 8.38 (8.49).

Einkristalle konnten aus seiner gesättigten THF-Lösung, überschichtet mit *n*Pentan, bei -24 °C erhalten werden.

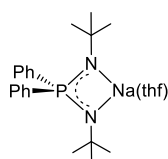
Darstellung von [M{RN-Ph₂P-N^{*t*}Bu}(thf)_n], M = Na, K; R = *t*Bu, Dipp; n = 0, 1



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N^{*t*}Bu} (1.0 eq) und MN(SiMe₃)₂ (1.0 eq) wurden in THF (24 mL) gelöst und 2 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose Rückstand bei 40 °C im FV getrocknet. Das Produkt wurde in THF (4 mL) gelöst und bei -25 °C über Nacht auskristallisiert. Der Überstand wurde dekantiert und der farblose Rückstand im FV getrocknet.

Darstellung von [Na{*t*BuN-PPh₂-N^{*t*}Bu}(thf)] 53



H{*t*BuN-PPh₂-N^{*t*}Bu} (204 mg, 0.621 mmol, 1.00 eq).

NaN(SiMe₃)₂ (114 mg, 0.621 mmol, 1.00 eq).

Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 108 mg, 0.256 mmol, 41%.

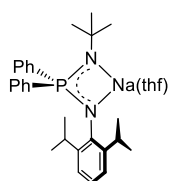
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.15 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.5 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.38-1.42 (m, 4H, OCH₂CH₂), 3.56-3.60 (m, 4H, OCH₂CH₂), 7.19-7.29 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 8.07-8.13 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 25.7 (s, OCH₂CH₂), 36.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, C(CH₃)₃), 50.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.7 Hz, C(CH₃)₃), 68.0 (s, OCH₂CH₂), 127.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, *m*-Ph), 128.8 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.7 Hz, *o*-Ph), 143.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 78.0 Hz, *i*-Ph) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.2 ppm.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei -25 °C gewonnen werden.

Darstellung von [Na{DippN-PPh₂-N*t*Bu}(thf)] 56



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.231 mmol, 1.0 eq).

NaN(SiMe₃)₂ (42 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq).

Farbloser Feststoff.

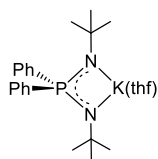
Ausbeute: 62 mg, 0.12 mmol, 51%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.57 (br s, 12H, CH(CH₃)₂), 1.38-1.43 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.39 (br s, 2H, CH(CH₃)₂), 3.53-3.58 (m, 4H, OCH₂CH₂), 6.77 (br s, 3H, *m*-, *p*-C₆H₃), 7.06-7.13 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.81-7.87 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 23.7 (s, CH(CH₃)₂), 25.8 (s, OCH₂CH₂), 27.6 (s, CH(CH₃)₂), 36.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.8 Hz, C(CH₃)₃), 50.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz, C(CH₃)₃), 67.8 (s, OCH₂CH₂), 121.4 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 4.3 Hz, *p*-C₆H₃), 124.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.2 Hz, *m*-C₆H₃), 127.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz, *m*-Ph), 129.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p*-Ph), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, *o*-Ph), 137.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 119.4 Hz, *i*-Ph), 143.6 (s, *i*-C₆H₃), 146.4 (s, *o*-C₆H₃) ppm. Die Resonanzen von *o*-C₆H₃ und *i*-C₆H₃ sind zu gering aufgelöst, um die Kopplungskonstante zu bestimmen.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 8.2 ppm.

Darstellung von [K{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}(thf)] 54



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (405 mg, 1.23 mmol, 1.00 eq).

KN(SiMe₃)₂ (246 mg, 1.23 mmol, 1.00 eq).

Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 89 mg, 0.20 mmol, 16%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.16 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.40-1.44 (m, 4H, OCH_2CH_2), 3.55-3.59 (m, 4H, OCH_2CH_2), 7.24-7.34 (m, 6H, *m*-, *p*-*Ph*), 8.04-8.10 (m, 4H, *o*-*Ph*) ppm.

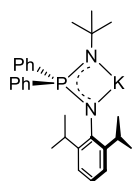
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 25.8 (s, OCH_2CH_2), 36.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.8 (s, OCH_2CH_2), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.2 Hz, *m*-*Ph*), 128.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-*Ph*), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.7 Hz, *o*-*Ph*), 145.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 71.2 Hz, *i*-*Ph*) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = -0.8 ppm.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei -24 °C gewonnen werden

Darstellung von $[\text{K}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}]$ 57

Aufarbeitung: Der schwach gelbe Rückstand wurde mit *n*Pentan (2 mL) gewaschen und im FV getrocknet.



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.0 eq).

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (46 mg, 0.23 mmol, 1.0 eq).

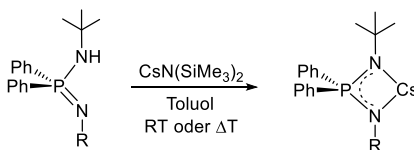
Farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = 0.92 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.85 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.69-6.75 (m, 1H, *p*- C_6H_3), 6.93-6.95 (m, 2H, *m*- C_6H_3), 7.07-7.12 (m, 6H, *m*-, *p*-*Ph*), 7.77-7.83 (m, 4H, *o*-*Ph*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = 24.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 117.1 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, *p*- C_6H_3), 122.6 ($^4J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz, *m*- C_6H_3), 126.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz, *m*-*Ph*), 130.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.5 Hz, *p*-*Ph*), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.6 Hz, *o*-*Ph*), 143.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 7.6 Hz, *i*- C_6H_3), 143.7 (s, *o*- C_6H_3) ppm. Die Resonanz von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ist zu gering aufgelöst um die Kopplungskonstante zu bestimmen. Die Resonanz für *i*-*Ph* wurde nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ (5/1), 300 K): δ = -7.9 ppm.

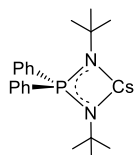
Darstellung von $[\text{Cs}\{\text{RN-Ph}_2\text{P-N}t\text{Bu}\}]$, R = *t*Bu, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N*t*Bu} (1.00 eq) und CsN(SiMe₃)₂ (1.20 eq) wurden in Toluol (10 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Nach einer Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde das Reaktionsgemisch entweder aufgearbeitet oder die Reaktionszeit, bzw. -temperatur erhöht. Das Lösungsmittel wurde vollständig im FV entfernt und der leicht gelbe Feststoff getrocknet.

Darstellung von [Cs{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}] 55



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (110 mg, 0.335 mmol, 1.00 eq).

CsN(SiMe₃)₂ (118 mg, 0.402 mmol, 1.20 eq).

RT, 16 h.

Hellgelber Feststoff.

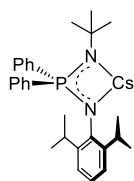
Ausbeute: 93 mg, 0.20 mmol, 60%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.18 (s, 18H, C(CH₃)₃), 7.23-7.28 (m, 2H, *p*-Ph), 7.31-7.37 (m, 4H, *m*-Ph), 8.04-8.09 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 36.1 (d, ³J_{CP} = 10.4 Hz, C(CH₃)₃), 51.6 (d, ²J_{CP} = 1.5 Hz, C(CH₃)₃), 127.3 (d, ³J_{CP} = 9.3 Hz, *m*-Ph), 127.9 (d, ⁴J_{CP} = 2.4 Hz, *p*-Ph), 132.7 (d, ²J_{CP} = 8.7 Hz, *o*-Ph), 146.6 (d, ¹J_{CP} = 72.7 Hz, *i*-Ph) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = -3.4 ppm.

Darstellung von [Cs{DippN-PPh₂-N*t*Bu}] 58



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (104 mg, 0.240 mmol, 1.0 eq).

CsN(SiMe₃)₂ (85 mg, 0.29 mmol, 1.2 eq).

RT, 16 h → 60 °C, 3 h.

Hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 106 mg, 0.188 mmol, 78%.

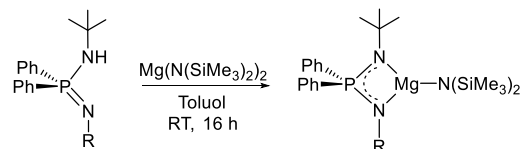
¹H-NMR (300.1 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 0.77 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.06 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.82 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 6.32 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, *p*-C₆H₃), 6.65 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, *m*-C₆H₃), 7.09-7.11 (m, 6H, *p*-, *m*-Ph), 7.63-7.69 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = 24.6 (s, CH(CH₃)₂), 27.9 (s, CH(CH₃)₂), 36.3 (d, ³J_{CP} = 10.2 Hz, C(CH₃)₃), 51.1 (d, ²J_{CP} = 2.2 Hz, C(CH₃)₃), 115.6 (d, ⁵J_{CP} = 2.6 Hz, *p*-C₆H₃), 122.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.5 Hz, *m*-C₆H₃), 126.8 (d, ³J_{CP} = 10.4 Hz, *m*-Ph), 127.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.5 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 8.6 Hz, *o*-Ph), 143.1 (d, ²J_{CP} = 7.8 Hz, *i*-C₆H₃), 146.6 (d, ¹J_{CP} = 101.7 Hz, *i*-Ph), 150.7 (s, *o*-C₆H₃) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, THF-*d*₈, 300 K): δ = -14.1 ppm.

2.2.3 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Erdalkalimetalle

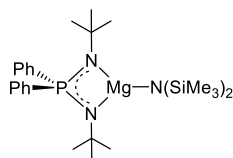
Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{RN-Ph}_2\text{-P}^{\text{NtBu}}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, $\text{R} = t\text{Bu}$, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{H}\{\text{RN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}$ (1.00 eq) und $\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (1.20 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der Rückstand mit *n*Pentan gewaschen und der farblose Feststoff im FV getrocknet.

Darstellung von $[\text{Mg}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **59**



$\text{H}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}$ (100 mg, 0.304 mmol, 1.00 eq).

$\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (126 mg, 0.365 mmol, 1.20 eq).

Ausbeute: 124 mg, 0.243 mmol, 80%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.45$ (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.02 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.11-7.14 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.92-7.99 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

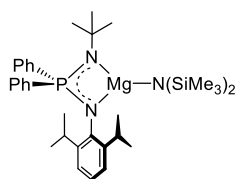
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 5.3$ (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.2 (s, *m*-Ph), 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, *p*-Ph), 133.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, *o*-Ph), 136.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 87.8$ Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittel-peak wurde keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 18.9$ ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 466$ (w), 527 (s), 604 (m), 631 (w), 667 (m), 697 (m), 713 (m), 746 (s), 767 (s), 817 (vs), 883 (m), 1046 (s), 1106 (s), 1204 (s), 1242 (m), 1359 (w), 1388 (w), 1434 (w), 1462 (w), 2862 (w), 2896 (w), 2946 (m), 3050 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{MgN}_3\text{PSi}_2$, ber. (gef.) in %: C 60.98 (57.28), H 9.05 (8.83), N 8.21 (7.98).

Darstellung von [Mg{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] 60



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.231 mmol, 1.0 eq).

Mg(N(SiMe₃)₂)₂ (96 mg, 0.28 mmol, 1.2 eq).

Ausbeute: 110 mg, 0.178 mmol, 77%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.45 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.80 (br s, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ⁴J_{HP} = 0.9 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 3.35 (sept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 6.89-7.04 (m, 9H, *m*-, *p*-C₆H₃, *m*-, *p*-Ph), 7.53-7.60 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 5.6 (s, N(SiMe₃)₂), 24.4 (s, CH(CH₃)₂), 28.8 (s, CH(CH₃)₂), 35.4 (d, ³J_{CP} = 7.8 Hz, C(CH₃)₃), 123.6 (d, ⁵J_{CP} = 3.3 Hz, *p*-C₆H₃), 127.8 (s, *m*-Ph), 132.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.5 Hz, *p*-Ph), 133.0 (d, ²J_{CP} = 9.4 Hz, *o*-Ph) ppm. Die Resonanzen für C(CH₃)₃, *m*-C₆H₃, *i*-C₆H₃, *i*-Ph und *o*-C₆H₃ wurden nicht detektiert. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak wurde keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt.

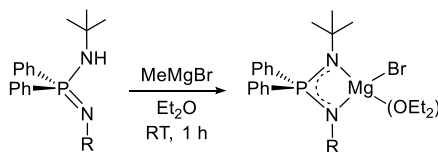
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 24.0 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 423 (w), 473 (w), 506 (m), 522 (m), 544 (m), 572 (w), 606 (m), 632 (m), 668 (m), 694 (m), 714 (s), 740 (s), 782 (m), 817 (vs), 882 (m), 975 (m), 1020 (m), 1136 (m), 1196 (m), 1215 (m), 1246 (m), 1310 (w), 1360 (w), 1386 (w), 1433 (m), 1458 (w), 2863 (w), 2895 (w), 2948 (m), 3051 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₄H₅₄MgN₃PSi₂, ber. (gef.) in %: C 66.62 (63.36), H 8.83 (8.77), N 6.82 (6.82).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei -24 °C erhalten werden.

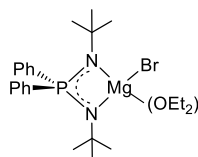
Darstellung von [Mg{RN-PPh₂-N*t*Bu}Br(OEt₂)], R = *t*Bu, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N*t*Bu} (1.00 eq) wurde vorgelegt und in Et₂O gelöst. Bei RT wurde MeMgBr (1.05 eq) zugetropft wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend auf die Hälfte des Gesamtvolumens reduziert. Das Produkt wurde bei -24 °C kristallisiert, das Lösungsmittel dekantiert und der farblose Feststoff im FV getrocknet.

Darstellung von [Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}Br(OEt₂)] 61



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (226 mg, 0.688 mmol, 1.00 eq).

MeMgBr (240 μ L, 3.30 M in Et₂O, 0.723 mmol, 1.05 eq).

Et₂O (15 mL).

Ausbeute: 172 mg, 0.340 mmol, 49%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 0.99 (d, ⁴*J*_{HP} = 0.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 1.06 (t, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 3.25 (q, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 7.19-7.22 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.94-8.01 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

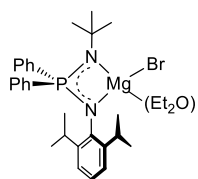
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 15.5 (s, OCH₂CH₃), 34.9 (d, ³*J*_{CP} = 8.6 Hz, C(CH₃)₃), 50.9 (d, ³*J*_{CP} = 0.8 Hz, C(CH₃)₃), 128.2 (s, *m*-Ph), 130.6 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.4 Hz, *p*-Ph), 133.3 (d, ²*J*_{CP} = 9.7 Hz, *o*-Ph), 137.5 (d, ¹*J*_{CP} = 87.3 Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal, kann die Kopplungskonstante von *m*-Ph nicht bestimmt werden.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 16.9 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 422 (w), 464 (w), 528 (vs), 554 (w), 603 (m), 677 (m), 697 (m), 747 (m), 766 (m), 839 (s), 898 (w), 996 (w), 1036 (m), 1108 (s), 1207 (s), 1309 (w), 1357 (w), 1386 (w), 1435 (w), 1464 (w), 2861 (w), 2957 (w), 3056 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₂₄H₃₈BrMgN₂OP, ber. (gef.) in %: C 57.00 (54.55), H 7.57 (7.07), N 5.54 (5.84).

Darstellung von [Mg{DippN-PPh₂-N*t*Bu}Br(OEt₂)] 62



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (106 mg, 0.245 mmol, 1.0 eq).

MeMgBr (86 μ L, 3.30 M in Et₂O, 0.26 mmol, 1.0 eq).

Et₂O (10 ml).

Ausbeute: 51 mg, 0.08 mmol, 33%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.85 (br s, 12H, CH(CH₃)₂), 1.09 (t, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.34 (t, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 3.59 (sept, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 6.97-7.02 (m, 9H, *m*-, *p*-C₆H₃, *m*-, *p*-Ph), 7.67-7.74 (m, , 4H, *o*-Ph) ppm.

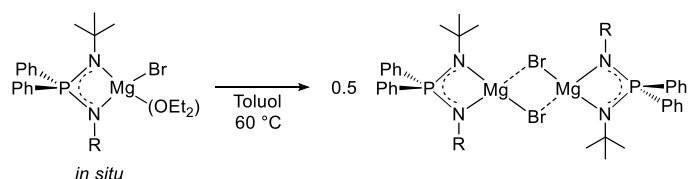
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 14.8 (s, OCH₂CH₃), 24.2 (s, CH(CH₃)₂), 28.6 (s, CH(CH₃)₂), 35.4 (d, ³*J*_{CP} = 7.9 Hz, C(CH₃)₃), 65.9 (s, OCH₂CH₃), 123.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.1 Hz, *m*-C₆H₃), 127.9 (s, *m*-Ph), 130.8 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.5 Hz, *p*-Ph), 133.2 (d, ²*J*_{CP} = 9.3 Hz, *o*-Ph), 140.0 (d, ¹*J*_{CP} = 67.3 Hz, *i*-Ph), 146.6 (d, ³*J*_{CP} = 6.3 Hz, *o*-C₆H₃) ppm. Die Resonanzen von C(CH₃)₃, *p*-C₆H₃ und *i*-C₆H₃ wurden nicht detektiert. Aufgrund von Überlagerungen der Resonanz von *m*-Ph mit dem Lösungsmittelsignal, wurde keine Kopplungskonstante bestimmt.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 23.1 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 420 (m), 458 (w), 499 (s), 517 (m), 545 (m), 573 (m), 602 (m), 672 (s), 698 (s), 743 (s), 787 (s), 840 (w), 894 (w), 930 (w), 973 (m), 999 (m), 1037 (m), 1102 (m), 1138 (m), 1194 (s), 1220 (w), 1255 (w), 1360 (w), 1388 (w), 1433 (m), 1461 (w), 2864 (w), 2956 (m), 3070 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₃₂H₄₆BrMgN₂OP, ber. (gef.) in %: C 63.02 (62.15), H 7.60 (7.25), N 4.59 (4.75).

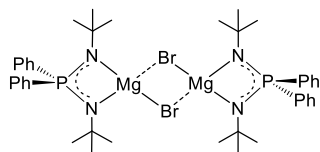
Darstellung von [Mg{RN-PPh₂-N*t*Bu}Br]₂, R = *t*Bu, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N*t*Bu} (1.00 eq) wurde vorgelegt und in Et₂O gelöst. Bei RT wurde MeMgBr (1.05 eq) zugetropft wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend auf die Hälfte des Gesamtvolumens reduziert. Das Produkt wurde bei -24 °C kristallisiert, das Lösungsmittel dekantiert und der farblose Feststoff im FV getrocknet. Durch anschließendes Lösen in Toluol, Erhitzen auf 60 °C und Entfernen des Lösungsmittels bei 50 °C im FV wurde [Mg{RN-PPh₂-N*t*Bu}Br]₂ als farbloser Feststoff erhalten.

Darstellung von [Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}Br]₂ 63



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (103 mg, 0.314 mmol, 1.00 eq).

MeMgBr (106 µL, 3.30 M in Et₂O, 0.329 mmol, 1.05 eq).

Et₂O (10 mL), Toluol (10 mL).

Ausbeute: 82 mg, 0.10 mmol, 60%.

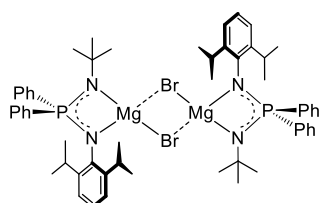
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.19 (s, 36H, C(CH₃)₃), 7.11-7.16 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 8.07-8.12 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 35.2 (d, ³J_{CP} = 9.2 Hz, C(CH₃)₃), 51.2 (d, ²J_{CP} = 0.9 Hz, C(CH₃)₃), 129.4 (d, ³J_{CP} = 13.9 Hz *m*-Ph), 130.5 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, *p*-Ph), 133.2 (d, ²J_{CP} = 10.1 Hz, *o*-Ph) ppm. Die Resonanz für *i*-Ph wurde nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 17.9 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 418 (m), 472 (w), 528 (vs), 557 (w), 604 (m), 677 (m), 696 (s), 715 (m), 747 (s), 769 (s), 804 (m), 838 (s), 1026 (m), 1109 (s), 1206 (s), 1261 (w), 1309 (w), 1358 (m), 1386 (w), 1435 (m), 1461 (w), 2861 (w), 2897 (w), 2959 (m), 3072 (w) cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{Mg}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Br}]_2$ 64



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.0 eq).

MeMgBr (80 μL , 3.30 M in Et_2O , 0.24 mmol, 1.0 eq).

Et_2O (10 ml), Toluol (10 mL).

Ausbeute: 107 mg, 0.100 mmol, 86%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.86 (br s, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.59 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.95-7.03 (m, 18H, *m*-, *p*- C_6H_3 , *m*-, *p*-*Ph*), 7.67-7.73 (m, 8H, *o*-*Ph*) ppm.

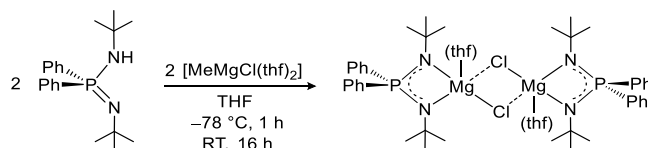
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 24.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.5 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 123.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.8 Hz, *m*- C_6H_3), 128.3 (s, *m*-*Ph*), 130.7 (s, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*-*Ph*), 132.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.6 Hz, *o*-*Ph*) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal, wurde keine Kopplungskonstanten von *m*-*Ph* bestimmt. Die Resonanzen für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *p*- C_6H_3 , *i*-*Ph*, *i*- C_6H_3 und *o*- C_6H_3 wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 23.4 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 417 (m), 465 (w), 503 (s), 518 (vs), 544 (m), 576 (m), 605 (m), 675 (s), 696 (vs), 714 (s), 735 (vs), 786 (w), 816 (s), 842 (w), 928 (w), 975 (s), 1045 (s), 1103 (s), 1137 (s), 1199 (m), 1220 (m), 1259 (m), 1319 (m), 1360 (s); 1386 (m), 1589 (w), 2863 (w), 2956 (m), 3055 (w) cm^{-1} .

Einkristalle konnten aus einer gesättigten toluolischen Lösung bei 4 °C erhalten werden.

Darstellung von $[\text{MgCl}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{thf})]_2$ 65



$\text{H}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (200 mg, 0.609 mmol, 2.00 eq) und $[\text{MeMgCl}(\text{thf})_2]$ (133 mg, 0.609 mmol, 2.00 eq) wurden vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Es wurde langsam THF (8 mL) zugegeben und die Suspension 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Bei Erwärmen auf RT konnte eine Gasentwick-

lung beobachtet werden und die Reaktionslösung wurde für weitere 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose, leicht ölige Rückstand getrocknet.

Ausbeute: 176 mg, 0.192 mmol, 63%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 1.19 (d, ³J_{HP} = 0.8 Hz, 36H, C(CH₃)₃), 1.32-1.36 (m, 8H, OCH₂CH₂), 3.79-3.83 (m, 8H, OCH₂CH₂), 7.14-7.17 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 8.09-8.16 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 25.4 (s, OCH₂CH₂), 35.0 (d, ³J_{CP} = 8.6 Hz, C(CH₃)₃), 51.0 (d, ³J_{CP} = 0.7 Hz, C(CH₃)₃), 68.9 (s, OCH₂CH₂), 128.1 (d, ³J_{CP} = 11.2 Hz, *m*-Ph), 130.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.9 Hz, *p*-Ph), 133.3 (d, ²J_{CP} = 9.7 Hz, *o*-Ph), 137.8 (d, ¹J_{CP} = 87.3 Hz, *i*-Ph) ppm.

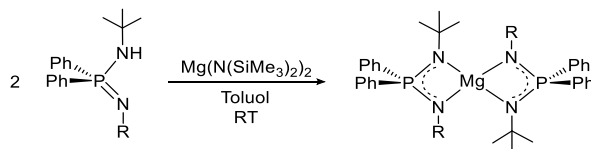
³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/THF-*d*₈ (5/1), 300 K): δ = 17.4 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 466 (w), 525 (vs), 593 (m), 672 (w), 698 (m), 749 (m), 839 (m), 884 (w), 1029 (m), 1101 (m), 1116 (m), 1206 (s), 1307 (w), 1354 (w), 1383 (m), 1433 (m), 1474 (w), 2897 (w), 2958 (m), 3051 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₈H₇₂Cl₂Mg₂N₄O₂P₂, ber. (gef.) in %: C 62.76 (61.73), H 7.90 (7.76), N 6.10 (6.28).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei -24 °C erhalten werden.

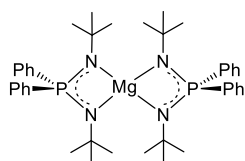
Darstellung von [Mg{RN-PPh₂-N*t*Bu}₂], R = *t*Bu, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N*t*Bu} (2.0 eq) und Mg(N(SiMe₃)₂)₂ (1.0 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Nach einer Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde das Reaktionsgemisch entweder aufgearbeitet oder die Reaktionszeit verlängert. Bei vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Darstellung von [Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂] 66



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.304 mmol, 2.0 eq).

MgN(SiMe₃)₂ (53 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq).

RT, 16 h.

Ausbeute: 154 mg, 0.227 mmol, 75%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 1.29 (s, 36H, C(CH₃)₃), 7.19-7.24 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 8.15-8.21 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

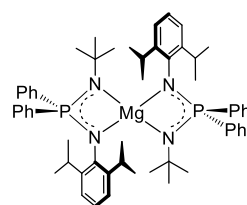
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 35.5 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, C(CH₃)₃), 51.2 (d, ²J_{CP} = 0.6 Hz, C(CH₃)₃), 127.8 (s, *m*-Ph), 130.3 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 133.5 (d, ²J_{CP} = 9.7 Hz, *o*-Ph), 138.3 (d, ¹J_{CP} = 85.9 Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt werden.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 15.5 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 429 (w), 465 (w), 528 (vs), 572 (w), 599 (m), 675 (w), 699 (m), 748 (m), 800 (w), 835 (m), 1026 (w), 1111 (m), 1207 (m), 1261 (w), 1356 (w), 1433 (w), 1460 (w), 2959 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₄₀H₅₆MgN₄P₂, ber. (gef.) in %: C 70.74 (67.11), H 8.31 (8.32), N 8.25 (7.78).

Darstellung von [Mg{DippN-PPh₂-NtBu}₂] 67



H{DippN-PPh₂-NtBu} (100 mg, 0.231 mmol, 2.0 eq).

Mg(N(SiMe₃)₂)₂ (40 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq).

RT, 7 d.

Ausbeute: 173 mg, 0.194 mmol, 84%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.41 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.48 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.27 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.35 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.40 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.07 (sept, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.01 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 6.99-7.08 (m, 18H, *m*-, *p*-C₆H₃, *m*-, *p*-Ph), 7.45-7.54 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

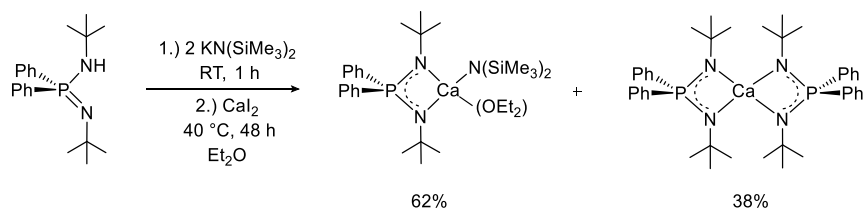
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 22.5 (s, CH(CH₃)₂), 24.2 (s, CH(CH₃)₂), 25.9 (s, CH(CH₃)₂), 28.7 (s, CH(CH₃)₂), 28.9 (s, CH(CH₃)₂), 35.1 (d, ³J_{CP} = 8.1 Hz, C(CH₃)₃), 50.9 (d, ²J_{CP} = 1.9 Hz, C(CH₃)₃), 123.1 (d, ⁵J_{CP} = 3.8 Hz, *p*-C₆H₃), 123.4 (d, ⁵J_{CP} = 3.9 Hz, *p*-C₆H₃), 124.5 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *m*-C₆H₃), 127.4 (s, *m*-Ph), 130.4 (d, ⁴J_{CP} = 1.9 Hz, *p*-Ph), 130.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.9 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 8.2 Hz, *o*-Ph), 133.8 (d, ²J_{CP} = 7.3 Hz, *o*-Ph), 140.5 (s, *i*-C₆H₃), 142.5 (s, *i*-Ph), 146.2 (s, *o*-C₆H₃) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak konnte keine Kopplungskonstante von *m*-Ph bestimmt werden. Die Resonanzen von *i*-C₆H₃, *i*-Ph und *o*-C₆H₃ sind zu gering aufgelöst um die Kopplungskonstante zu bestimmen.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 22.3 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 426 (m), 454 (m), 503 (w), 520 (s), 543 (m), 571 (m), 599 (w), 622 (w), 669 (m), 698 (vs), 737 (s), 786 (m), 840 (m), 927 (w), 982 (m), 1029 (m), 1104 (m), 1140 (m), 1195 (s), 1218 (w), 1313 (w), 1382 (m), 1432 (w), 1458 (w), 2956 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₅₆H₇₂MgN₄P₂, ber. (gef.) in %: C 75.79 (73.31), H 8.18 (8.43), N 6.31 (6.42).

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{OEt}_2)]$ **68** und $[\text{Ca}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2]$ **69**



H{tBuN-PPh₂-NtBu} (200 mg, 0.609 mmol, 1.00 eq) und KN(SiMe₃)₂ (243 mg, 1.22 mmol, 2.00 eq) wurden in Et₂O (15 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu CaI₂ (179 mg, 0.609 mmol, 1.00 eq) gegeben und für 48 h bei 40 °C gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde in FV entfernt und der farblose Rückstand mit *n*Hexan (3 x 6 mL) extrahiert. Die vereinten *n*Hexan-Phasen wurden im FV auf ein Drittel des Volumens eingengt und auf –24 °C gekühlt. Es wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff isoliert, mit kaltem Pentan (3 mL) gewaschen und im FV getrocknet.

Es wurde ein Produktgemisch aus hetero- und homoleptischen Komplex **68** und **69** erhalten.

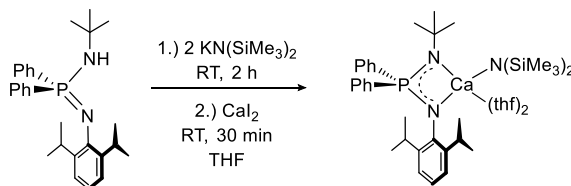
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.47 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 1.09 (t, 6H, OCH₂CH₃), 1.11 (d, ³J_{HP} = 0.9 Hz, 18H, C(CH₃)₃, **68**), 1.21 (d, ³J_{HP} = 0.9 Hz, 36H, C(CH₃)₃, **69**), 3.23 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 7.17-7.21 (m, 18H, *m*-, *p*-Ph), 8.02-8.14 (m, 12H, *o*-Ph) ppm. Die Resonanz von OCH₂CH₃ ist überlagert durch die Resonanz von C(CH₃)₃, dadurch war keine Bestimmung der Kopplungskonstante möglich.

Im ¹³C-Spektrum werden nur die Signale des heteroleptischen Komplexes **68** zugeordnet.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.3 (s, N(SiMe₃)₂), 14.7 (s, OCH₂CH₃), 35.6 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz, C(CH₃)₃), 51.6 (d, ²J_{CP} = 0.6 Hz, C(CH₃)₃), 66.6 (s, OCH₂CH₃), 128.2 (s, *m*-Ph), 129.8 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 9.3 Hz, *o*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal konnte keine Kopplungskonstante für *m*-Ph bestimmt werden. Die Resonanz für *i*-Ph wurde nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 8.3 ([Ca{tBuN-PPh₂-NtBu}₂], 38%), 11.8 ([Ca{tBuN-PPh₂-NtBu}N(SiMe₃)₂(OEt₂)], 62%) ppm.

Einkristalle des heteroleptischen Calcium-Komplexes **68** konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei –24 °C erhalten werden.

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ 70

$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (300 mg, 0.694 mmol, 1.00 eq) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (277 mg, 1.39 mmol, 2.00 eq) wurde in THF (20 mL) gelöst und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu CaI_2 (204 mg, 0.694 mmol, 1.00 eq) gegeben und weitere 30 min bei RT gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (3 x 6 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 154 mg, 0.198 mmol, 29%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.44 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.49-1.19 (br s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32-1.36 (m, 8H, OCH_2CH_2), 1.36 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.41 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.62-3.66 (m, 8H, OCH_2CH_2), 6.96 (s, 3H, *m*-, *p*- C_6H_3), 7.05-7.07 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.64-7.71 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 323 K): δ = 0.38 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.59-1.09 (br s, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 0.9 Hz, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38-1.41 (m, 8H, OCH_2CH_2), 3.34 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.63-3.66 (m, 8H, OCH_2CH_2), 6.92-6.93 (m, 2H, *m*- C_6H_3), 6.95-6.97 (m, 1H, *p*- C_6H_3), 7.05-7.07 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.63-7.71 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.0 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 25.4 (s, OCH_2CH_2), 28.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.2 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.9 (s, OCH_2CH_2), 121.9 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 3.9 Hz, *p*- C_6H_3), 123.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.5 Hz, *m*- C_6H_3), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.7 Hz, *m*-Ph), 129.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, *p*-Ph), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.7 Hz, *o*-Ph), 137.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.2 Hz, *i*-Ph), 145.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.9 Hz, *i*- C_6H_3) ppm. Die Resonanzen für $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und *o*- C_6H_3 wurden nicht detektiert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 323 K): δ = 5.9 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 23.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (s, OCH_2CH_2), 28.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.1 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 1.6 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.6 (s, OCH_2CH_2), 122.0 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 3.9 Hz, *p*- C_6H_3), 123.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.3 Hz, *m*- C_6H_3), 123.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, *m*- C_6H_3), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.9 Hz, *m*-Ph), 127.5 (127.5, $^3J_{\text{CP}}$ = 11.4 Hz, *m*-Ph), 129.9 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, *p*-Ph), 133.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 8.8 Hz, *o*-Ph), 137.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 88.2 Hz, *i*-Ph), 144.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, *i*- C_6H_3), 145.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.5 Hz, *o*- C_6H_3), 145.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.4 Hz, *o*- C_6H_3) ppm.

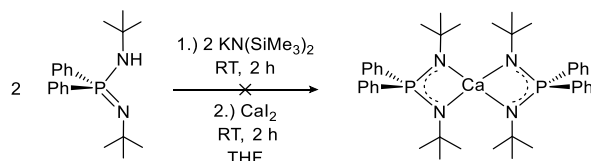
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 16.2 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 439 (w), 490 (m), 517 (m), 536 (w), 561 (w), 591 (m), 657 (s), 700 (s), 725 (m), 752 (s), 779 (s), 812 (m), 876 (s), 919 (w), 982 (vs), 1028 (m), 1102 (m), 1138 (m), 1196 (s), 1251 (m), 1312 (m), 1358 (w), 1382 (w), 1428 (m), 1460 (w), 2864 (w), 2896 (w), 2944 (m), 3048 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{CaN}_3\text{O}_2\text{PSi}_2$, ber. (gef.) in %: C 64.99 (63.82), H 9.09 (8.71), N 5.41 (5.43).

Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2]$ 69

Methode 1:



$\text{H}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (200 mg, 0.609 mmol, 2.0 eq) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (121 mg, 0.609 mmol, 2.0 eq) wurden in THF (15 mL) gelöst und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu CaI_2 (89 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) gegeben und für weitere 2 h bei RT gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abdekantieren des Überstands wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 130 mg, 0.187 mmol, 62%.

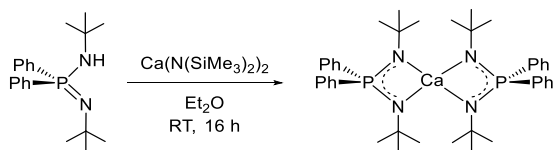
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.22 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 0.9 Hz, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.18-7.25 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 8.08-8.15 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 35.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, *m*-Ph), 129.8 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.4 Hz, *o*-Ph), 139.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 82.9 Hz, *i*-Ph) ppm. Die Resonanz für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ist zu gering aufgelöst, um die Kopplungskonstante zu bestimmen.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 8.2 ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{CaN}_4\text{P}_2$, ber. (gef.) in %: C 69.13 (67.25), H 8.12 (7.97), N 8.06 (7.91).

Methode 2:

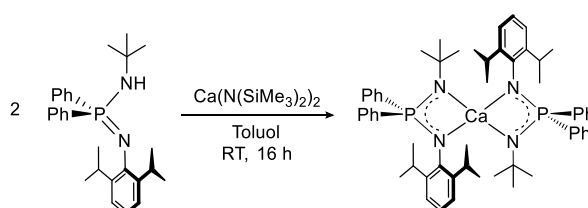


H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (200 mg, 0.609 mmol, 2.00 eq) und Ca(N(SiMe₃)₂)₂ (110 mg, 0.305 mmol, 1.00 eq) wurden in Et₂O (15 mL) gelöst und für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im FV entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (3 x 5 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinten *n*Hexan-Phasen wurde im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 102 mg, 0.147 mmol, 48%.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in C₆D₆ bei RT erhalten werden.

Darstellung von [Ca{DippN-PPh₂-N*t*Bu}₂] 71



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.231 mmol, 2.0 eq) und Ca(N(SiMe₃)₂)₂ (50 mg, 0.14 mmol, 1.2 eq) wurden in Toluol (7 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (2 x 3 mL) extrahiert. Die vereinten *n*Hexan-Phasen wurden im FV vom Lösungsmittel befreit und der farblose Feststoff im FV getrocknet.

Die Deprotonierung wurde unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls erfolgreich in Et₂O durchgeführt.

Ausbeute: 102 mg, 0.11 mmol, 95%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.43-1.22 (br s, 24H, CH(CH₃)₂), 1.33 (d, ⁴J_{HP} = 0.6 Hz, 18H, C(CH₃)₃), 3.50 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 6.97 (s, 6H, *m*-, *p*-C₆H₃), 7.03-7.05 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.69-7.75 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

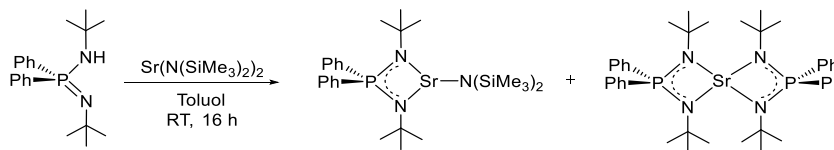
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 23.9 (s, CH(CH₃)₂), 28.7 (s, CH(CH₃)₂), 35.7 (d, ³J_{CP} = 8.9 Hz, C(CH₃)₃), 51.5 (d, ²J_{CP} = 1.8 Hz, C(CH₃)₃), 122.0 (d, ⁵J_{CP} = 4.1 Hz, *p*-C₆H₃), 123.4 (d, ⁴J_{CP} = 3.3 Hz, *m*-C₆H₃), 127.5 (d, ³J_{CP} = 10.8 Hz, *m*-Ph), 130.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 8.8 Hz, *o*-Ph), 144.2 (d, ²J_{CP} = 2.7 Hz, *i*-C₆H₃), 144.9 (d, ³J_{CP} = 6.4 Hz, *o*-C₆H₃) ppm. Die Resonanz für *i*-Ph wurde nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 14.1 ppm.

Einkristalle konnten aus einer *n*Hexan/THF-Lösung bei RT erhalten werden.

Versuchte Darstellung von $[\text{Sr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$

Methode 1:



$\text{H}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.0 eq) und $\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (79 mg, 0.22 mmol, 0.9 eq) wurden in Toluol (7 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (2 x 3 mL) extrahiert. Die *n*Hexan-Phasen wurden im FV vom Lösungsmittel befreit und der farblose Feststoff im FV getrocknet. Es wurde ein Produktgemisch aus dem heteroleptischen Komplex $[\text{Sr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und dem homoleptischen Komplex $[\text{Sr}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2]$ **72** erhalten.

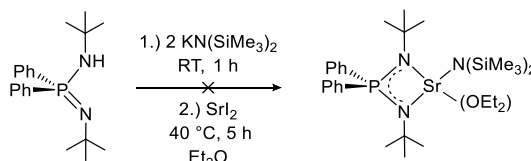
Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum werden nur die Signale des homoleptischen Komplexes **72** zugeordnet.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 1.17 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 0.9 Hz, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.19-7.25 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 8.08-8.13 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 35.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.6 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.7 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.9 (s, *m*-Ph), 129.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.3 Hz, *o*-Ph), 141.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 78.2 Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal konnte keine Kopplungskonstante für *m*-Ph bestimmt werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.8 (58%), 10.4 (42%) ppm.

Methode 2:

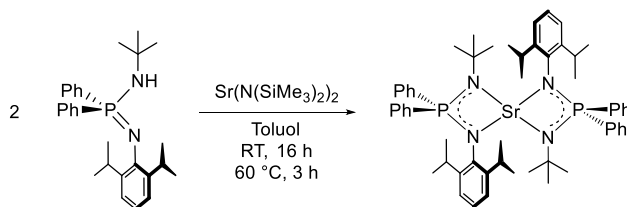


$\text{H}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (111 mg, 0.335 mmol, 1.00 eq) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (134 mg, 0.669 mmol, 2.00 eq) wurden in Et_2O (5 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu SrI_2 (114 mg, 0.334 mmol, 1.00 eq) gegeben und für weitere 5 h bei 40 °C gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abdekantieren des Überstands wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -20.1$ ($\text{H}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$, 38%), 8.3 (62%) ppm.

Einkristalle eines at-Komplexes **73** konnten aus dem Reaktionsgemisch erhalten werden.

Darstellung von $[\text{Sr}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2]$ **74**



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 2.0 eq) und $\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (47 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq) wurden in Toluol (8 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei RT und 3 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im FV vollständig entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (3 x 3 mL) extrahiert. Die vereinten *n*Hexan-Phasen wurden vom Lösungsmittel im FV befreit und der farblose Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 85 mg, 89 μmol , 75%.

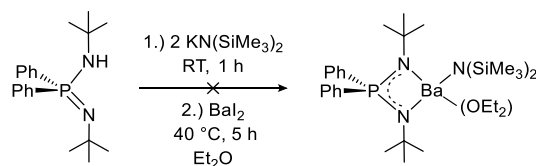
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.71$ -1.01 (br s, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.44 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.93 (s, 6H, *m*-, *p*- C_6H_3), 7.04-7.06 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.68-7.73 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 23.2$ (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 36.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.4 (d, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 121.4 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, *p*- C_6H_3), 123.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, *m*- C_6H_3), 127.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, *m*-Ph), 129.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, *p*-Ph), 132.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, *o*-Ph), 138.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.9$ Hz, *i*-Ph), 144.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz, *o*- C_6H_3) ppm. Aufgrund der geringen Intensität der Resonanz von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ wurde keine Kopplungskonstante bestimmt. Die Resonanz für *i*- C_6H_3 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 10.8$ ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 488$ (m), 513 (m), 534 (m), 554 (m), 587 (m), 660 (m), 697 (s), 716 (s), 742 (s), 774 (s), 801 (vs), 876 (w), 929 (w), 983 (s), 1019 (s), 1094 (s), 1199 (s), 1258 (s), 1323 (w), 1355 (w), 1380 (w), 1426 (m), 1457 (w), 2865 (w), 2957 (m) cm^{-1} .

Versuch der Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{OEt}_2)]$

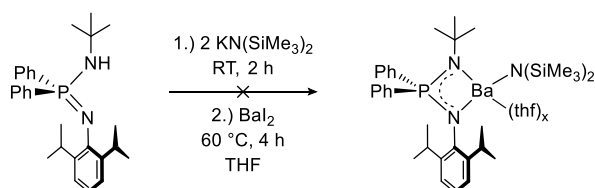


$\text{H}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (200 mg, 0.609 mmol, 1.00 eq) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (243 mg, 1.22 mmol, 2.00 eq) wurden in Et_2O (15 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu BaI_2 (238 mg, 0.609 mmol, 1.00 eq) gegeben und für weitere 5 h bei 40 °C gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abdekantieren des Überstands wurde das Lösungsmittel im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Es wurde nur die Kaliumverbindung **54** isoliert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 0.1$ ($[\text{K}\{\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu}\}]$ **54**) ppm.

Versuch der Darstellung von $[\text{Ba}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_x]$



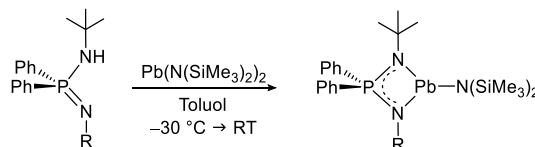
$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (114 mg, 0.264 mmol, 1.00 eq) und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (105 mg, 0.527 mmol, 2.00 eq) wurden in THF (10 mL) gelöst und 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde zu BaI_2 (103 mg, 0.264 mmol, 1.00 eq) gegeben und 4 h bei 60 °C gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde in FV entfernt und das Produkt mit *n*Hexan (3 x 6 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt und der farblose Feststoff getrocknet.

Es wurde ein Gemisch aus Neutralligand, unbekannter Spezies und der Kaliumverbindung **57** erhalten.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -16.6$ ($\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$), -9.4 ($[\text{K}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}]$ **57**), 8.1 ppm.

2.2.4 Exkurs: Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen des Bleis

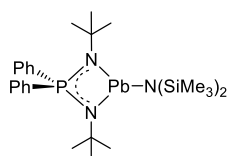
Darstellung von $[\text{Pb}\{\text{RN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$, $\text{R} = t\text{Bu}$, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

$\text{H}\{\text{RN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}$ (1.00 eq) und $\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (1.20 eq) wurden, auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, in Toluol (8 mL) gelöst und über Nacht auf RT gebracht. Das Lösungsmittel wurde in FV entfernt und der Rückstand in *n*Hexan bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der gelbe Feststoff im FV getrocknet.

Darstellung von $[\text{Pb}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 75



$\text{H}\{t\text{BuN-PPh}_2\text{-N}^t\text{Bu}\}$ (105 mg, 0.319 mmol, 1.00 eq).

$\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (202 mg, 0.384 mmol, 1.20 eq).

Ausbeute: 92 mg, 0.13 mmol, 41%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.59 (s, 18H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.02 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.19-7.21 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.72-7.79 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 7.3 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 34.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 0.6\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.6\text{ Hz}$, *m*-Ph), 128.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.4\text{ Hz}$, *m*-Ph), 130.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4\text{ Hz}$, *p*-Ph), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6\text{ Hz}$, *p*-Ph), 132.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.4\text{ Hz}$, *o*-Ph), 133.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0\text{ Hz}$, *o*-Ph), 138.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.9\text{ Hz}$, *i*-Ph), 143.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.1\text{ Hz}$, *i*-Ph) ppm.

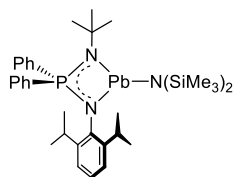
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 19.1 (t, $^2J_{\text{PPb}} = 68.6\text{ Hz}$) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 465 (w), 515 (s), 595 (s), 665 (s), 696 (s), 739 (s), 821 (vs), 867 (m), 969 (s), 1025 (w), 1096 (s), 1132 (m), 1196 (s), 1239 (m), 1309 (w), 1359 (m), 1387 (m), 1434 (m), 1461 (m), 2896 (m), 2949 (m), 3071 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{PPbSi}_2$, ber. (gef.) in %: C 44.93 (44.46), H 6.67 (6.68), N 6.05 (6.34).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei $-24\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Darstellung von [Pb{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] 76



H{DippN-PPh₂-N*t*Bu} (95 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq)

Pb(N(SiMe₃)₂)₂ (139 mg, 0.264 mmol, 1.2 eq).

Ausbeute: 102 mg, 0.128 mmol, 58%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.49 (s, 18H, N(SiMe₃)₂), 0.57-1.05 (br s, 12H, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.38 (br s, 2H, CH(CH₃)₂), 6.84-6.96 (m, 3H, *m*-, *p*-C₆H₃), 7.01-7.08 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.75-7.81 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

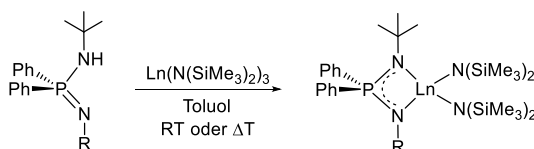
¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 6.5 (s, N(SiMe₃)₂), 28.1 (s, CH(CH₃)₂), 35.3 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz, C(CH₃)₃), 52.2 (d, ²J_{CP} = 0.9 Hz, C(CH₃)₃), 123.7 (d, ⁵J_{CP} = 3.1 Hz, *p*-C₆H₃), 124.3 (d, ⁴J_{CP} = 3.8 Hz, *m*-C₆H₃), 128.0 (d, ³J_{CP} = 11.6 Hz, *m*-Ph), 130.9 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.9 (d, ²J_{CP} = 9.5 Hz, *o*-Ph), 139.1 (d, ²J_{CP} = 4.5 Hz, *i*-C₆H₃), 147.9 (d, ³J_{CP} = 6.7 Hz, *o*-C₆H₃) ppm. Die Resonanzen für CH(CH₃)₂ und *i*-Ph wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 31.4 (t, ²J_{PPb} = 66.9 Hz) ppm.

Einkristalle konnten aus einer *n*Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

2.2.5 Darstellung von Diiminophosphinato-Komplexen der Seltenerdmetalle

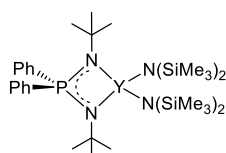
Darstellung von [Ln{RN-PPh₂-N*t*Bu}(N(SiMe₃)₂)₂], Ln = Y, La, Ce, Nd; R = *t*Bu, Dipp



Allgemeine Synthesevorschrift:

H{RN-PPh₂-N*t*Bu} (1.0 eq) und Ln(N(SiMe₃)₂)₃ (1.0 eq) wurden vorgelegt und in Toluol gelöst. Nach Rühren bei RT oder erhöhter Temperatur wurde das Lösungsmittel im FV entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*Pentan gewaschen und der Feststoff im FV getrocknet.

Darstellung von [Y{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}(N(SiMe₃)₂)₂] 77



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (115 mg, 0.350 mmol, 1.00 eq).

Y(N(SiMe₃)₂)₃ (200 mg, 0.350 mmol, 1.00 eq).

Toluol (15 mL), RT, 16 h.

Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 174 mg, 0.236 mmol, 67%.

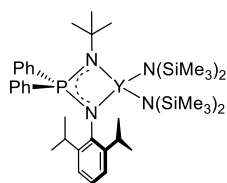
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.17 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.01 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.20-7.28 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.89-7.94 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.9 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 35.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 9.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 50.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.5 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.6 (s, *m*-Ph), 131.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, *p*-Ph), 132.7 ($^3J_{\text{CP}}$ = 8.9 Hz, *o*-Ph), 135.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 70.0 Hz, *i*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal, kann die Kopplungskonstante von *m*-Ph nicht bestimmt werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 6.8 ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{PSi}_4\text{Y}$, ber. (gef.) in %: C 52.14 (54.28), H 8.75 (8.45), N 7.60 (6.94).

Versuch der Darstellung von $[\text{Y}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

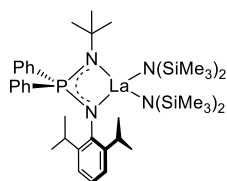
$\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (125 mg, 0.219 mmol, 0.95 eq).

Toluol (7 mL), RT, 16 h \rightarrow 80 °C, 14 d.

Trotz Variation der Reaktionsbedingungen wurde kein vollständiger Umsatz beobachtet.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, Toluol, 300 K): δ = -17.6 ($\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$, 60%), 8.4 (40%) ppm.

Darstellung von $[\text{La}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 78



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (104 mg, 0.240 mmol, 1.00 eq).

$\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (179 mg, 0.289 mmol, 1.20 eq).

Toluol (10 mL), 60 °C, 3 h.

Farbloser Feststoff.

Ausbeute: 121 mg, 0.136 mmol, 57%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.32 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.25 (s, 36H, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.23 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.7 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.89-6.94 (m, 3H, *m*-, *p*- C_6H_3), 7.02-7.06 (m, 6H, *m*-, *p*-Ph), 7.56-7.62 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

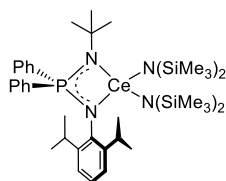
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 5.5 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 22.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.3 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 123.7 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 3.9 Hz, *p*- C_6H_3), 124.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.8 Hz, *m*- C_6H_3), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, *m*-Ph), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, *p*-Ph), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.1 Hz, *o*-Ph), 146.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.9 Hz, *o*- C_6H_3) ppm. Die Resonanzen für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *i*-Ph und *i*- C_6H_3 wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 20.8 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 492 (w), 517 (w), 558 (m), 591 (m), 663 (m), 698 (m), 728 (m), 758 (s), 807 (vs), 859 (m), 975 (s), 1006 (m), 1086 (m), 1105 (m), 1180 (w), 1245 (m), 1363 (w), 1391 (w), 1431 (w), 2952 (w), 3056 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{LaN}_4\text{PSi}_4$, ber. (gef.) in %: C 53.91 (50.96), H 8.14 (7.80), N 6.29 (6.30).

Darstellung von $[\text{Ce}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 79



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (105 mg, 0.243 mmol, 1.00 eq).

$\text{Ce}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (181 mg, 0.291 mmol, 1.20 eq).

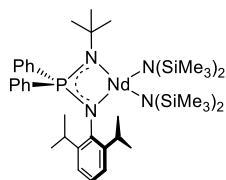
Toluol (10 mL), 80 °C, 21 d.

Orangefarbener Feststoff.

Nach erneuter Aufreinigung konnte lediglich ein Gemisch aus Neutralligand und Produkt erhalten werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = -17.6 ($\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$), 44.1 ($[\text{Ce}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$) ppm.

Darstellung von $[\text{Nd}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 80



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (102 mg, 0.236 mmol, 1.00 eq).

$\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (177 mg, 0.283 mmol, 1.20 eq).

Toluol (10 mL), 80 °C, 8 d.

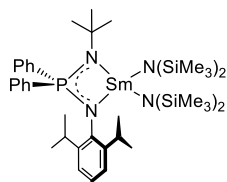
Türkiser Feststoff.

Ausbeute: 141 mg, 0.157 mmol, 67%.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = -156.8 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 410 (w), 434 (w), 462 (w), 488 (m), 516 (m), 540 (w), 561 (w), 595 (s), 667 (s), 694 (s), 728 (s), 776 (s), 827 (vs), 866 (m), 891 (m), 968 (m), 1017 (m), 1091 (m), 1107 (m), 1187 (m), 1245 (m), 1311 (s), 1362 (w), 1387 (w), 1431 (m), 1459 (w), 2865 (w), 2989 (w), 2949 (m), 3054 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{NdPSi}_4$, ber. (gef.) in %: C 53.58 (48.72), H 8.09 (7.17), N 6.25 (5.84).

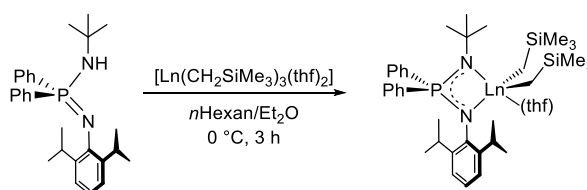
Versuch der Darstellung von $[\text{Sm}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ 

$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (110 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

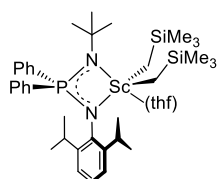
$\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (193 mg, 0.305 mmol, 1.20 eq).

Toluol (10 mL), 80 °C, 21 d.

Auch nach 21 d Reaktionszeit konnte kein Umsatz beobachtet werden.

Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$, Ln = Sc, Y, Lu**Allgemeine Synthesevorschrift:**

$[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (1.00 eq) wurde in *n*Hexan (4 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam zu einer auf 0 °C gekühlten, etherischen Lösung (4 mL) von $\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (1.00 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in der Kälte vollständig im FV entfernt, der Rückstand in wenig *n*Hexan (3 mL) gelöst und das Produkt bei –24 °C kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde in der Kälte dekantiert und der farblose Feststoff bei 0 °C im FV getrocknet.

Darstellung von $[\text{Sc}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ 81

$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

$[\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (104 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 91 mg, 0.14 mmol, 54%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.31 (s, 4H, CH_2SiMe_3), 0.48 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 0.67 (br s, 9H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19-1.27 (m, 7H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, OCH_2CH_2), 1.51 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.28 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.85-3.89 (m, 4H, OCH_2CH_2), 6.87-6.94 (m, 3H, *m*-, *p*- C_6H_3), 6.98-7.01 (m, 6H, *m*-, *p*- Ph), 7.68-7.74 (m, 4H, *o*- Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 4.7 (s, CH_2SiMe_3), 24.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (s, OCH_2CH_2), 24.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 35.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.2 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.1 (s,

CH_2SiMe_3), 53.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 71.3 (s, OCH_2CH_2), 123.9 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 124.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.9 (s, $m\text{-Ph}$), 131.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $p\text{-Ph}$), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, $o\text{-Ph}$), 134.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.9$ Hz, $i\text{-Ph}$), 146.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_3$) ppm. Die Kopplungskonstante von $m\text{-Ph}$ wurde aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht bestimmt. Die Resonanz von $i\text{-C}_6\text{H}_3$ wurde nicht detektiert.

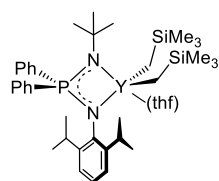
^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 22.9$ ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 410$ (m), 443 (m), 489 (m), 497 (s), 520 (m), 534 (m), 546 (m), 566 (m), 603 (m), 670 (s), 694 (s), 711 (s), 734 (s), 743 (s), 785 (s), 814 (s), 837 (vs), 876 (s), 978 (m), 1019 (m), 1046 (m), 1096 (m), 1107 (m), 1128 (m), 1191 (m), 1212 (m), 1237 (m), 1250 (m), 1316 (m), 1362 (m), 1388 (m), 1432 (w), 1588 (w), 2869 (w), 2899 (w), 2956 (m), 3049 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{OPScSi}_2$, ber. (gef.) in %: C 66.44 (64.72), H 9.20 (8.85), N 3.87 (3.97).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten n Hexan-Lösung bei -24 °C erhalten werden.

Darstellung von $[\text{Y}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})]$ **82**



$\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

$[\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (114 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 82 mg, 0.11 mmol, 46%.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.12$ (d, $^2J_{\text{HY}} = 6.6$ Hz, 4H, CH_2SiMe_3), 0.28-0.31 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.49 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 1.09-1.14 (m, 10H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, OCH_2CH_2), 1.45 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.31 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.66-3.70 (m, 4H, OCH_2CH_2), 6.87-6.91 (m, 3H, $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.02-7.03 (m, 6H, $m\text{-}, p\text{-Ph}$), 7.68-7.74 (m, 4H, $o\text{-Ph}$) ppm.

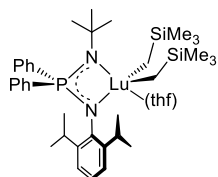
^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.9$ (s, CH_2SiMe_3), 23.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 (s, OCH_2CH_2), 25.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 34.8 (d, $^1J_{\text{CY}} = 40.1$ Hz, CH_2SiMe_3), 35.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 52.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.7 (s, OCH_2CH_2), 123.5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 124.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.9 (s, $m\text{-Ph}$), 130.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $p\text{-Ph}$), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, $o\text{-Ph}$), 134.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.7$ Hz, $i\text{-Ph}$), 145.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_3$) ppm. Die Kopplungskonstante von $m\text{-Ph}$ wurde aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht bestimmt. Die Resonanz von $i\text{-C}_6\text{H}_3$ wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 21.1$ ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 414$ (m), 487 (m), 496 (s), 519 (m), 533 (m), 545 (m), 564 (m), 599 (s), 668 (s), 694 (s), 710 (s), 731 (s), 743 (s), 782 (s), 836 (m), 858 (vs), 975 (w), 1014 (m), 1095 (m), 1107 (m), 1129 (m), 1211 (m), 1234 (m), 1248 (m), 1316 (m), 1361 (m), 1388 (m), 1431 (m), 1459 (w), 2840 (w), 2890 (w), 2944 (m), 3049 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{40}H_{66}N_2OPSi_2Y$, ber. (gef.) in %: C 62.64 (61.99), H 8.67 (8.44), N 3.65 (3.91).

Darstellung von $[Lu\{DippN-PPh_2-NtBu\}(CH_2SiMe_3)_2(thf)]$ 83



$H\{DippN-PPh_2-NtBu\}$ (100 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

$[Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2]$ (134 mg, 0.231 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 90 mg, 0.11 mmol, 46%.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.31$ (s, 4H, CH_2SiMe_3), 0.26-0.32 (m, 6H, $CH(CH_3)_2$), 0.49 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 1.11-1.15 (m, 10H, $CH(CH_3)_2$, OCH_2CH_2), 1.44 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.33 (sept, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.69-3.73 (m, 4H, OCH_2CH_2), 6.88-6.91 (m, 3H, *m*-, *p*- C_6H_3), 6.99-7.03 (m, 6H, *m*-, *p*- Ph), 7.69-7.74 (m, 4H, *o*- Ph) ppm.

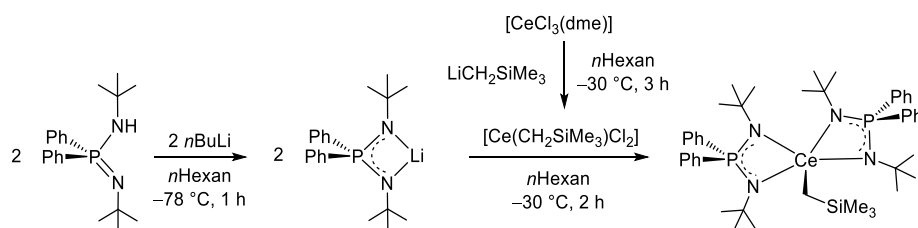
^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 5.10$ (s, CH_2SiMe_3), 24.0 (s, $CH(CH_3)_2$), 24.8 (s, OCH_2CH_2), 25.9 (s, $CH(CH_3)_2$), 28.3 (s, $CH(CH_3)_2$), 41.6 (s, CH_2SiMe_3), 35.6 (d, $^3J_{CP} = 8.3$ Hz, $C(CH_3)_2$), 52.8 (d, $^2J_{CP} = 2.1$ Hz, $C(CH_3)_3$), 70.9 (s, OCH_2CH_2), 123.7 (d, $^5J_{CP} = 3.7$ Hz, *p*- C_6H_3), 124.1 (d, $^4J_{CP} = 3.4$ Hz, *m*- C_6H_3), 127.9 (s, *m*- Ph), 130.9 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, *p*- Ph), 133.6 (d, $^2J_{CP} = 9.3$ Hz, *o*- Ph), 134.7 (d, $^1J_{CP} = 90.6$ Hz, *i*- Ph), 146.1 (d, $^3J_{CP} = 6.0$ Hz, *o*- C_6H_3) ppm. Die Kopplungskonstante von *m*- Ph wurde aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal nicht bestimmt. Die Resonanz von *i*- C_6H_3 wurde nicht detektiert.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 21.2$ ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 427$ (s), 487 (m), 519 (s), 533 (m), 545 (m), 564 (m), 601 (m), 669 (s), 694 (s), 711 (s), 733 (s), 743 (s), 783 (s), 822 (s), 837 (vs), 865 (s), 976 (s), 1015 (m), 1045 (m), 1096 (m), 1107 (m), 1128 (m), 1191 (m), 1212 (m), 1235 (m), 1249 (m), 1315 (m), 1361 (m), 1388 (m), 1431 (m), 1459 (m), 2844 (w), 2897 (w), 2944 (m), 3049 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $C_{40}H_{66}LuN_2OPSi_2$, ber. (gef.) in %: C 56.32 (56.01), H 7.80 (7.68), N 3.28 (3.57).

Darstellung von $[Ce\{tBuN-PPh_2-NtBu\}_2(CH_2SiMe_3)]$ 84



[CeCl₃(dme)] (102 mg, 0.304 mmol, 1.00 eq) wurde in *n*Hexan (8 mL) gelöst, auf –30 °C gekühlt und eine Lösung von LiCH₂SiMe₃ (29 mg, 0.30 mmol, 1.0 eq) in *n*Hexan (4 mL) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei –30 °C gerührt. Gleichzeitig wurde H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (200 mg, 0.609 mmol, 2.00 eq) in *n*Hexan (15 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt, mit *n*BuLi (210 µL, 0.609 mmol, 2.9 M in *n*Hexan, 2.00 eq) versetzt und für 1 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung des hergestellten [Li{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}] bei –30 °C mit dem *in situ* generierten [Ce(CH₂SiMe₃)Cl₂] versetzt und für 2 h gerührt. Nach Filtration der Suspension wurde das Filtrat in der Kälte im FV vom Lösungsmittel befreit und der gelbe Feststoff getrocknet.

Ausbeute: 86 mg, 97 µmol, 32%.

¹H-NMR (250.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = –8.74 (br s, 36H, C(CH₃)₃), 1.19 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 8.25 (s, 2H, CH₂SiMe₃), 10.09 (s, 4H, *p*-Ph), 10.86 (s, 8H, *m*-Ph), 21.46 (br s, 8H, *o*-Ph) ppm.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 73.4 ppm.

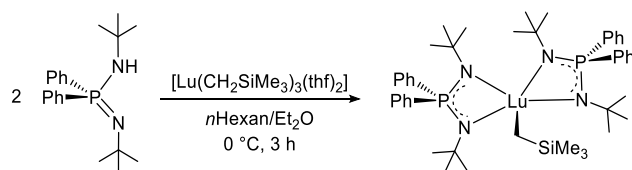
Neben dem Produkt ist < 10% eines at-Komplexes in den NMR-Spektren zu sehen.

IR: $\tilde{\nu}$ = 463 (w), 525 (s), 552 (m), 592 (m), 668 (s), 696 (s), 740 (s), 827 (s), 855 (m), 1025 (m), 1096 (vs), 1192 (s), 1219 (m), 1261 (m), 1280 (m), 1357 (m), 1382 (m), 1434 (m), 1462 (w), 2859 (w), 2958 (w), 3052 (w) cm^{–1}.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei –24 °C erhalten werden.

Einkristalle des at-Komplexes **84a** konnten aus einer *n*Hexan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Darstellung von [Lu{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂CH₂SiMe₃] **85**



H{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu} (579 mg, 1.76 mmol, 2.00 eq) wurde in *n*Hexan (15 mL) gelöst, auf 0° C gekühlt und langsam zu einer gekühlten, etherischen Lösung (4 mL) von [Lu(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (512 mg, 0.881 mmol, 1.00 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei 0° C gerührt und das Lösungsmittel vollständig im FV entfernt. Der farblose Rückstand wurde in *n*Hexan (8 mL) gelöst und über Nacht bei –24 °C kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde im Kalten dekantiert und der farblose Feststoff im FV getrocknet.

Ausbeute: 687 mg, 0.749 mmol, 85%.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 0.04 (s, 2H, CH_2SiMe_3), 0.60 (s, 9H, CH_2SiMe_3), 1.31 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.18-7.24 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 8.25-8.31 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 5.9 (s, CH_2SiMe_3), 35.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.8 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 0.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.9 (s, *m*-Ph), 130.8 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.8 Hz, *p*-Ph), 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 9.6 Hz, *o*-Ph), 137.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 84.1 Hz, *i*-Ph) ppm. Die Resonanz für CH_2SiMe_3 wurde nicht detektiert. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal wurde die Kopplungskonstante von *m*-Ph nicht bestimmt.

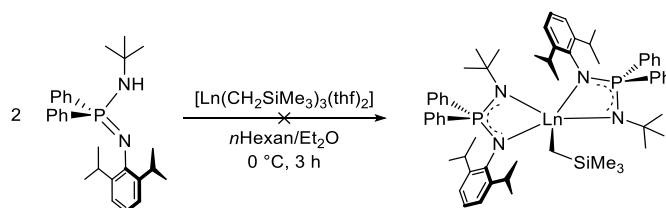
$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): δ = 20.1 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 417 (w), 468 (m), 532 (vs), 596 (m), 671 (m), 697 (s), 712 (s), 746 (s), 758 (s), 835 (s), 866 (s), 896 (m), 998 (w), 1028 (m), 1080 (s), 1102 (s), 1191 (s), 1226 (m), 1250 (w), 1311 (w), 1360 (m), 1387 (m), 1434 (m), 1462 (w), 1481 (w), 2861 (w), 2953 (m), 3053 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{LuN}_4\text{P}_2\text{Si}$, ber. (gef.) in %: C 57.63 (56.83), H 7.36 (7.43), N 6.11 (6.26).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*Hexan-Lösung bei -24°C erhalten werden.

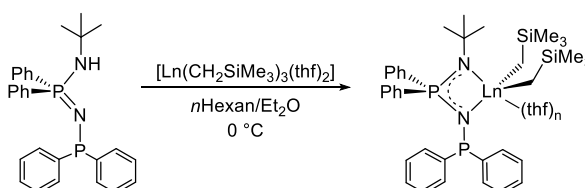
Versuch der Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$, Ln = Sc, Y, Lu



Allgemeine Synthesevorschrift:

$[\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (1.0 eq) wurde in *n*Hexan (4 mL) gelöst, auf 0°C gekühlt und langsam zu einer gekühlten, etherischen Lösung (4 mL) von $\text{H}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}$ (2.0 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei 0°C gerührt. Eine $^{31}\text{P-NMR}$ -Reaktionskontrolle zeigte, dass nur die Hälfte an Ligand umgesetzt wurde und jeweils der Dialkyl-Komplex $[\text{Ln}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$, Ln = Sc **81**, Y **82**, Lu **83** entstanden ist.

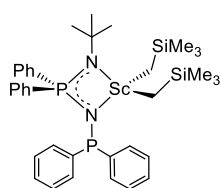
Darstellung von $[\text{Ln}\{\text{Ph}_2\text{PN-PPh}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$, Ln = Sc, Y, Lu



Allgemeine Synthesevorschrift:

[Ln(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (1.00 eq) wurde in *n*Hexan (4 mL) gelöst, auf 0° C gekühlt und langsam zu einer gekühlten, etherischen Lösung (4 mL) von H{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu} (1.00 eq) getropft. Die Reaktionslösung wurde für die angegebene Zeit bei 0° C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel in der Kälte vollständig im FV entfernt, der Rückstand in wenig *n*Hexan (3 mL) gelöst und das Produkt bei -24 C kristallisiert. Die überstehende Lösung wurde in der Kälte dekantiert und der farblose Feststoff bei 0 °C im FV getrocknet.

Darstellung von [Sc{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu}(CH₂SiMe₃)₂(thf)₂] 87



H{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.195 mmol, 1.0 eq).

[Sc(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (97 mg, 0.21 mmol, 1.1 eq).

0 °C, 3 h.

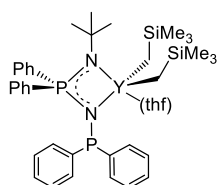
Ausbeute: 40 mg, 59 µmol, 26%.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 0.21 (s, 4H, CH₂SiMe₃), 0.39 (s, 18H, CH₂SiMe₃), 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 6.93-7.10 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.39-7.44 (m, 4H, *o*-Ph), 7.92-7.99 (m, 4H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 4.4 (s, CH₂SiMe₃), 34.6 (d, ³J_{CP} = 7.9 Hz, C(CH₃)₃), 128.3 (s, *m*-Ph), 128.6 (d, ⁴J_{CP} = 3.8 Hz, *p*-Ph), 128.7 (s, *m*-Ph), 131.3 (d, ²J_{CP} = 20.8 Hz, *o*-Ph), 131.8 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 133.4 (dd, ²J_{CP} = 10.5 Hz, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, *o*-Ph) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal wurden die Kopplungskonstanten von *m*-Ph nicht bestimmt. Die Resonanzen für CH₂SiMe₃, C(CH₃)₃ und *i*-Ph wurden nicht detektiert.

³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 30.7 (d, ²J_{PP} = 99.3 Hz, PPh₂), 40.9 (d, ²J_{PP} = 100.1 Hz, PNPh₂) ppm.

Darstellung von [Y{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu}(CH₂SiMe₃)₂(thf)] 88



H{Ph₂PN-PPh₂-N*t*Bu} (100 mg, 0.195 mmol, 1.0 eq).

[Y(CH₂SiMe₃)₃(thf)₂] (97 mg, 0.21 mmol, 1.1 eq).

0 °C, 7 h.

Ausbeute: 82 mg, 0.10 mmol, 51%.

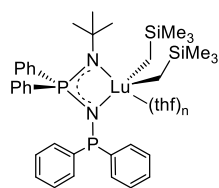
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = -0.12$ (s, 4H, CH_2SiMe_3), 0.44 (s, 18H, CH_2SiMe_3), 0.99-1.04 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.40-3.46 (m, 4H, OCH_2CH_2), 6.88-6.93 (m, 2H, *p-Ph*), 7.03-7.07 (m, 10H, *m-, p-Ph*), 7.28-7.33 (m, 4H, *o-Ph*), 8.04-8.11 (m, 4H, *o-Ph*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 4.9$ (s, CH_2SiMe_3), 24.8 (s, OCH_2CH_2), 34.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.3 (s, OCH_2CH_2), 127.9 (s, *Ph*), 128.2 (s, *m-Ph*), 128.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, *p-Ph*), 130.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, *o-Ph*), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 133.4 (dd, $^2J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $^4J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, *o-Ph*) ppm. Aufgrund von Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal wurden die Kopplungskonstanten von *m-Ph* nicht bestimmt. Die Resonanzen für CH_2SiMe_3 und *i-Ph* wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 32.9$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 123.0$ Hz, PPh_2), 39.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 123.2$ Hz, PNPPh_2) ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 421$ (w), 448 (w), 487 (w), 529 (s), 579 (m), 670 (s), 694 (s), 712 (s), 741 (s), 792 (s), 837 (vs), 1007 (m), 1093 (m), 1109 (m), 1209 (m), 1233 (m), 1360 (w), 1433 (w), 1477 (w), 2894 (w), 2945 (m), 3053 (w) cm^{-1} .

Versuch der Darstellung von $[\text{Lu}\{\text{Ph}_2\text{PN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_n]$



$(\text{Ph}_2\text{PN-PPH}_2\text{-N}t\text{Bu})\text{H}$ (80 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq).

$[\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2]$ (94 mg, 0.16 mmol, 1.0 eq).

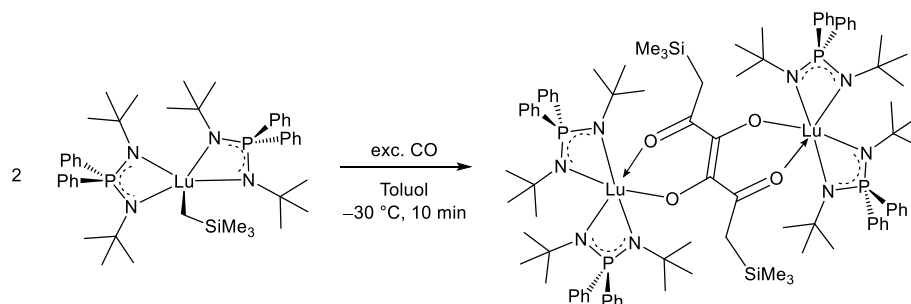
0 °C, 4 h.

Mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie konnte nur eine unselektive Reaktion beobachtet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, *n*Hexan/ Et_2O , 300 K): $\delta = 27.2$ (d), 32.8 (d), 38.8 (d), 41.6 (d), 62.9 (d) ppm.

2.2.6 Ausgewählte Reaktivitätsuntersuchungen

Insertionsreaktion von Kohlenstoffmonooxid



[Lu{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}CH₂SiMe₃] (30 mg) wurde eingewogen, in Toluol (5 mL) gelöst und auf –30 °C gekühlt. Durch die Lösung wurde für 10 min CO geleitet, welches vorher zur Trocknung durch eine Säule mit CaCl₂ und eine Waschflasche mit konz. H₂SO₄ geleitet wurde. Das Lösungsmittel wurde im FV entfernt, der pinke Feststoff mit *n*Pentan gewaschen und nach Entfernen des Lösungsmittels erneut im FV getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit nach der Aufarbeitung konnte die Verbindung nicht NMR-spektroskopisch analysiert werden.

Die Umsetzung wurde in NMR-Maßstab in Toluol-*d*₈ wiederholt. Über eine Kanüle wurde für 30 s CO eingeleitet und die Reaktionslösung wurde direkt NMR-spektroskopisch untersucht.

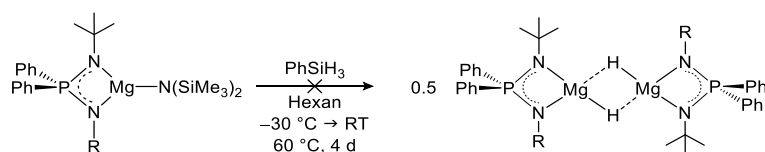
¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*₈, 300 K): δ = 0.55 (s, 9H, CH₂SiMe₃), 1.17 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.47 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.51 (d, ²J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, CH₂SiMe₃), 7.04-7.07 (m, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.77-7.84 (m, 8H, *o*-Ph) ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*₈, 300 K): δ = 5.2 (s, CH₂SiMe₃), 35.4 (s, ³J_{CP} = 8.9 Hz, C(CH₃)₃), 52.9 (d, ³J_{CP} = 1.0 Hz, C(CH₃)₃), 127.9 (d, ³J_{CP} = 12.2 Hz, *m*-Ph), 129.9 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.5 (d, ²J_{CP} = 9.5 Hz, *o*-Ph), 137.9 (d, ¹J_{CP} = 84.3 Hz, *i*-Ph) ppm. Die Resonanzen für CH₂SiMe₃ und CO wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht detektiert.

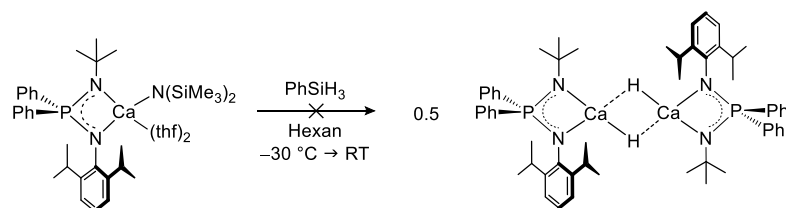
³¹P-NMR (101.3 MHz, Toluol-*d*₈, 300 K): δ = –21.6 (s, Neutralligand, 33%), 16.2 (s, 15%), 17.2 (s, 52%) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 466 (w), 492 (m), 528 (s), 554 (m), 595 (m), 671 (m), 698 (s), 745 (s), 836 (vs), 930 (w), 1028 (w), 1054 (m), 1096 (s), 1193 (m), 1251 (m), 1287 (w), 1358 (w), 1434 (w), 1464 (w), 1533 (s), 2860 (w), 2898 (w), 2958 (m), 3054 (w) cm^{–1}.

Versuch der Darstellung von Hydrido-Komplexen



[Mg{RN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] (1.0 eq) wurde in *n*Hexan gelöst und auf –30 °C gekühlt. PhSiH₃ (1.2 eq) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Eine ³¹P-NMR-Reaktionskontrolle zeigte keine Reaktion. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 Tage bei 60 °C gerührt. Es wurde kein Umsatz beobachtet.



$[\text{Ca}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_2]$ (42 mg, 54 μmol , 1.0 eq) wurde in *n*Hexan gelöst und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. PhSiH_3 (7 μL , 59 μmol , 1.1 eq) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Eine strukturanalytische Untersuchung der entstandenen Kristalle zeigte, dass der homoleptische Komplex $[\text{Ca}\{\text{DippN-PPh}_2\text{-NtBu}\}_2]$ gebildet wurde.

VII

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 2058–2075.
- [2] W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 61–68.
- [3] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 263–283.
- [4] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, 32, 751–767.
- [5] R. Anwander, M. Dolg, F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 6697–6709.
- [6] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- [7] A. Miller, J. A. Tebboth, F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [8] G. G. Hlatky, *Coord. Chem* **1999**, 181, 243–296.
- [9] M. A. Beswick, J. S. Palmer, D. S. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 225–232.
- [10] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990.
- [11] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6210–6211.
- [12] H. Schumann, F.-W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 95, 43–48.
- [13] F. T. Edelmann, *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Complexes of Scandium, Yttrium and Lanthanide Elements*, Elsevier, **2006**.
- [14] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. Ekkehard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 341–345.
- [15] W. A. Herrmann, J. Eppinger, M. Spiegler, O. Runte, R. Anwander, *Organometallics* **1997**, 16, 1813–1815.
- [16] W. Nie, C. Qian, Y. Chen, S. Jie, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 114–122.
- [17] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865–986.
- [18] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, *Organometallics* **2000**, 19, 3420–3428.
- [19] G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161–2185.
- [20] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091–8103.
- [21] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283–315.
- [22] A. S. Rodrigues, J. F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2137–2154.
- [23] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953–1976.
- [24] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036.
- [25] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 67–81.
- [26] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8103–8110.

-
- [27] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.
- [28] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411–4423.
- [29] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 867–869.
- [30] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4623–4640.
- [31] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, *2*, 74–84.
- [32] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 1649–1651.
- [33] J. C. Stevens, F. J. Timmers, G. W. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai, *Dow Chemical*, **1991**, EP 0416815A2.
- [34] J. A. Canich, *Exxon Chemical Co.*, **1991**, EP 0420436 A1.
- [35] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [36] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *370*, 129–223.
- [37] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *338*, 27–140.
- [38] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 346–419.
- [39] F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2466–2488; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2647–2669.
- [40] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [41] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448–468.
- [42] R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931–4932.
- [43] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403–481.
- [44] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657–7672.
- [45] S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814–4822.
- [46] D. J. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6597–6599; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6721–6723.
- [47] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News* **2011**, *89*, 49–51.
- [48] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [49] M. Westerhausen, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1456–1483.
- [50] M. Westerhausen, A. Koch, Q. Dufrois, M. Wirgenings, H. Görls, S. Krieck, M. Etienne, G. Pohnert, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16840–16850.
- [51] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [52] N. Liu, B. Liu, D. Cui, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 12623–12632.
- [53] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10562–10576; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10718–10733.
- [54] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Germany, **1995**.
- [55] A. Stasch, C. Jones, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 5659.
- [56] S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2977–2985.
- [57] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 1598–1605.

- [58] A. D. Benischke, M. Ellwart, M. R. Becker, P. Knochel, *Synth.* **2016**, *48*, 1101–1107.
- [59] S. Harder, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11165–11177.
- [60] C. Stuhl, R. Anwander, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 12546–12552.
- [61] J. J. Eisch, *Organometallics* **2002**, *21*, 5439–5463.
- [62] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, *28*, 2–33.
- [63] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *466*, 927–963.
- [64] S. Krieck, M. Westerhausen, *Inorganics* **2017**, *5*, 17.
- [65] S. Harder, W. E. Piers, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 12491–12492.
- [66] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953–1976.
- [67] J. Åhman, P. Somfai, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2301–2303.
- [68] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157–210.
- [69] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 349–350.
- [70] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, 847–858.
- [71] M. Zimmermann, R. Anwander, *Chem. Rev.* **2010**, 6194–6259.
- [72] A. R. Petrov, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [73] C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [74] N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [75] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [76] N. K. Hangaly, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [77] F. G. Schröder, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [78] M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1398–1433.
- [79] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62–70.
- [80] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 861–886.
- [81] G. Wittig, U. Schollkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [82] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1956**, *88*, 1645–1666.
- [83] O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides: Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**.
- [84] P. von Ragué Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475.
- [85] H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907–927; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000.
- [86] W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1–58.
- [87] A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. O. Starzewski, D. A. Dixon, *Ylides and Imines of Phosphorus*, John Wiley & Sons Verlag, New York, **1993**.
- [88] H. J. Cristau, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1299–1313.
- [89] S. Shah, J. D. Protasiewicz, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 181–201.

-
- [90] M. L. Macnaughtan, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7708–7709.
- [91] S. R. Dubberley, P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2658–2664.
- [92] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* **1983**, *2*, 1336–1340.
- [93] S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6894–6897.
- [94] H. Schumann, I. Albrecht, F.-W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *24*, 1983–1984; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 503–504.
- [95] K. A. Rufanov, A. Spannenberg, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 32–34.
- [96] D. J. Brauer, C. Kruger, P. J. Roberts, Y. Tsay, *Chem. Ber.* **1974**, *3715*, 3706–3715.
- [97] H. Schmidbaur, A. Mörtl, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3161–3163.
- [98] R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2564–2569.
- [99] J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *Organometallics* **1985**, *4*, 1891–1893.
- [100] G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* **1983**, *2*, 154–157.
- [101] A. F. Hill, M. Sharma, A. C. Willis, *Organometallics* **2012**, *31*, 2538–2542.
- [102] R. J. Less, V. Naseri, D. S. Wright, *Organometallics* **2009**, *28*, 3594–3596.
- [103] C. B. Serrano, R. J. Less, M. McPartlin, V. Naseri, D. S. Wright, *Organometallics* **2010**, *29*, 5754–5756.
- [104] X. Li, A. Wang, L. Wang, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1411–1413.
- [105] S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. Rowen Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, *3*, 476–484.
- [106] L. Pinck, G. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 723–723.
- [107] G. Wittig, H. Laib, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 57–68.
- [108] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1333–1333.
- [109] F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 41–45.
- [110] N. Holy, U. Deschler, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1379–1388.
- [111] H. Schmidbaur, U. Deschler, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2491–2500.
- [112] J. P. Mathey, F., Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685–2690.
- [113] S. E. Pulz, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [114] N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155–2161.
- [115] K. Rufanov, *Persönliche Mitteilung*, M. V. Lomonosov University of Moscow, **2016**.
- [116] S. C. Böttger, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [117] T. K. Panda, C. G. Hrib, P. G. Jones, J. Jenter, P. W. Roesky, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4270–4279.
- [118] E. D. Brady, S. C. Chmely, K. C. Jayaratne, T. P. Hanusa, J. Victor G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 1612–1616.
- [119] E. D. Brady, T. P. Hanusa, M. Pink, J. G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6028–6037.
- [120] N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4544–4554.

- [121] A. A. Trifonov, D. M. Lyubov, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 10–61.
- [122] S. A. Cotton, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2012**, 2–5.
- [123] P. L. Arnold, M. W. McMullon, J. Rieb, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 82–100; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 84–103.
- [124] H. Tsurugi, K. Yamamoto, H. Nagae, H. Kaneko, K. Mashima, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 2331–2343.
- [125] P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51–56.
- [126] K. R. D. Johnson, P. G. Hayes, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1947–1960.
- [127] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7971–7977.
- [128] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1–22.
- [129] Y. Nakayama, H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4489–4498.
- [130] J. Gromada, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397–410.
- [131] X. Li, Z. Hou, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1842–1869.
- [132] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686.
- [133] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795–3892.
- [134] H. Van Der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 255–258.
- [135] X. Li, M. Nishiura, L. Hu, K. Mori, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13870–13882.
- [136] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3114–3121.
- [137] S. Arndt, J. Okuda, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 339–354.
- [138] C. J. Schaverien, *Organometallics* **1992**, *11*, 3476–3478.
- [139] L. D. Henderson, G. D. MacInnis, W. E. Piers, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 162–165.
- [140] X. Li, M. Nishiura, K. Mori, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Commun.* **2007**, 4137–4139.
- [141] S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718–725.
- [142] K. Lv, D. Cui, *Organometallics* **2010**, *29*, 2987–2993.
- [143] C. Yao, D. Liu, P. Li, C. Wu, S. Li, B. Liu, D. Cui, *Organometallics* **2014**, *33*, 684–691.
- [144] C. Döring, W. P. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4255–4264.
- [145] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, H. Sitzmann, R. Anwender, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266–7277.
- [146] B. Wang, D. Wang, D. Cui, W. Gao, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *Organometallics* **2007**, *26*, 3167–3172.
- [147] B. Wang, D. Cui, K. Lv, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983–1988.
- [148] O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [149] N. L. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 569–575.
- [150] G. Shin, Jun Ho, Bridgewater Brian, Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155–5159.
- [151] F. G. Schröder, C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2013**, *32*, 5082–5091.
- [152] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507–508; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- [153] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, **1988**, *66*, 6255–6256.

-
- [154] T. A. Herzog, D. L. Zubris, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11988–11989.
- [155] H. Braunschweig, M. Kraft, K. Radacki, S. Stellwag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2858–2866.
- [156] M. Beller, J. M. Brown, P. H. Dixneuf, A. Fürstner, L. S. Hegedus, P. Hofmann, T. Ikariya, L. A. Oro, M. Reetz, Q. L. Zhou, *Transition Metal Complexes of Neutral Hapto-1-Carbon Ligands*, Springer Verlag, **2006**.
- [157] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *291*, 1–27.
- [158] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 176–186; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 187–197.
- [159] L. T. Scharf, V. H. Gessner, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8599–8607.
- [160] L. T. Scharf, D. M. Andrada, G. Frenking, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4422–4434.
- [161] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539–3540.
- [162] R. N. Collinge, R. S. Nyholm, M. L. Tobe, *Nature* **1964**, *202*, 693–694.
- [163] F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6273–6276.
- [164] A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *Dalt. Trans.* **1972**, 617–622.
- [165] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038–8042; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206–8211.
- [166] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 23–38.
- [167] O. Gasser, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6281–6282.
- [168] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501–3507.
- [169] R. Appel, G. Erbeling, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *30*, 2689–2692.
- [170] R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 702–703; *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 769–770.
- [171] R. Appel, H. -D Wihler, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2054–2055.
- [172] R. Appel, U. Baumeister, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2275–2284.
- [173] R. Appel, K. Waid, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 131–134.
- [174] H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 555–556; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557–558.
- [175] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3063–3069.
- [176] H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybille, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3374–3380.
- [177] G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579.
- [178] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598–2601; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660–2663.
- [179] H. J. Bestmann, H. P. Oechsner, L. Kisielowski, C. Egerer-Sieber, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2017–2019; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2186–2188.
- [180] W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4094–4099.
- [181] W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263–1274.
- [182] W. Petz, G. Frenking, *Top Organomet. Chem.* **2010**, *30*, 49–92.

- [183] H. Schmidbaur, C. E. Zybille, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 729–730; *Angew. Chem.* **1983**, 95, 753–755.
- [184] C. Zybille, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 2489–2494.
- [185] H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **1977**, 3517–3527.
- [186] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 686–691.
- [187] K. Kubo, N. D. Jones, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5314–5315.
- [188] D. P. Mills, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, S. T. Liddle, *Dalt. Trans.* **2009**, 4547–4555.
- [189] K. Aparna, M. Ferguson, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726–727.
- [190] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805–5806.
- [191] S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2714–2718; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2768–2773.
- [192] G. A. Molander, H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1996**, 15, 3817–3824.
- [193] S. Arndt, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, 19, 4690–4700.
- [194] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7711–7712.
- [195] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [196] R. Appel, F. Knoll, H.-D. Wihler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 402–403; *Angew. Chem.* **1977**, 89, 415–416.
- [197] R. Appel, U. Baumeister, *Z. Naturforsch. B* **1980**, 35, 513–516.
- [198] R. Appel, R. Veltmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3–4.
- [199] V. V. Zhdankin, J. A. Callies, K. J. Hanson, J. Bruno, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1839–1842.
- [200] J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse, C. F. Erdbrügger, *Organometallics* **1988**, 7, 997–1006.
- [201] G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 44, 35–44.
- [202] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2693–2702.
- [203] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2497–2500.
- [204] J. A. Barth, G. Becker, H. Rißpel, W. U. H. L. H. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 31–49.
- [205] J. Weiss, B. Nuber, *Z. anorg. allg. Chem.* **1981**, 473, 101–106.
- [206] W. Petz, B. Neumüller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 1218–1224.
- [207] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038–8042; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206–8211.
- [208] W. Petz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 275–281.
- [209] G. Wilkinson, T. S. Piper, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 32–37.
- [210] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104–124.
- [211] H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 313–319.
- [212] V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1939–1958.
- [213] W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1635–1642.

-
- [214] J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc.* **1969**, 350–365.
- [215] J. H. Brownie, M. C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433–1443.
- [216] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, USA, **2006**.
- [217] M. Booi, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86.
- [218] C. Poggel, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [219] L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059–1079.
- [220] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.
- [221] F. Ciampelli, M. P. Lachi, M. Cambini, *J. Polym. Sci, Part C, Polym. Symp.* **1964**, 219–224.
- [222] D. Cui, S. Li, W. Miao, *CN 101100490 A 20080109*, **2008**.
- [223] P. Simiák, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *17*, 309–324.
- [224] Mnova 9.0.0, *Chemistry Software Solutions*, Mestrelab Research, Santiago de Compostella, **2013**.
- [225] L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642–2645; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2682–2685.
- [226] J. Quentin, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [227] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5204–5212.
- [228] H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2241–2244.
- [229] J. Welch, *Chem. Commun.* **1973**, 923, 669–670.
- [230] X. Gu, L. Zhang, X. Zhu, S. Wang, S. Zhou, Y. Wei, G. Zhang, X. Mu, Z. Huang, D. Hong, et al., *Organometallics* **2015**, *34*, 4553–4559.
- [231] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408.
- [232] M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9085–9095.
- [233] T. D. O. N. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2999–3003.
- [234] S. Wang, S. Zhou, E. Sheng, M. Xie, K. Zhang, L. Cheng, Y. Feng, L. Mao, Z. Huang, *Organometallics* **2003**, *22*, 3546–3552.
- [235] O. J. Curnow, G. M. Fern, *Organometallics* **2002**, *21*, 2827–2829.
- [236] C. J. Schaverien, R. Ernst, W. Terlouw, P. Schut, O. Sudmeijer, P. H. M. Budzelaar, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **1998**, *128*, 245–256.
- [237] H.-R. H. Damrau, A. Geyer, M.-H. Prosenc, A. Weeber, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 331–343.
- [238] R. Leino, P. Lehmus, A. Lehtonen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3201–3222.
- [239] W. J. Evans, D. B. Rego, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3437–3443.
- [240] R. Appel, K. Waid, *Angew. Chem.* **1979**, *177*, 177–178.
- [241] T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2506–2512.
- [242] H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 502–503; *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 542–543.
- [243] M. Abdalilah, R. Zurawinski, Y. Canac, B. Laleu, J. Lacour, C. Lepetit, G. Magro, G. Bernardinelli,

- B. Donnadieu, C. Duhayon, et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, 8493–8508.
- [244] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [245] H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 143–150.
- [246] Jörn Münzer, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2016**.
- [247] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 247–248; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 237–238.
- [248] S. Delgado, J. M. Macazaga, R. M. Medina, C. Moreno, J. González-Velasco, M. L. Marcos, D. H. Farrar, R. Ramachandran, *Organometallics* **1996**, 15, 5416–5424.
- [249] D. A. Brown, F. J. Hughes, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1519–1523.
- [250] M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1521–1530.
- [251] Z. Ma, N. Wang, K. Guo, X. Zheng, J. Lin, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 399, 126–130.
- [252] Kubas, Gregory, G. Kiss, C. D. Hoff, *Organometallics* **1991**, 10, 2870–2876.
- [253] C. Evans, B. K. Nicholson, A. G. Oliver, *Acta Cryst. E* **2001**, 57, m504–m505.
- [254] P. J. Fischer, Z. R. Herm, B. E. Kucera, *Organometallics* **2007**, 26, 4680–4683.
- [255] W. Abriel, J. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 363–370.
- [256] P. J. Fischer, K. M. Krohn, E. T. Mwenda, V. G. Young, *Organometallics* **2005**, 24, 1776–1779.
- [257] P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis (Stuttg.)* **1994**, 1197–1198.
- [258] H. Stolzenberg, B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, F. G. Pühlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4263–4271.
- [259] T. W. Chiu, Y. H. Liu, K. M. Chi, Y. S. Wen, K. L. Lu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6425–6430.
- [260] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [261] N. Kocher, D. Leusser, A. Murso, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3622–3631.
- [262] D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **2002**, 94, 1339–1374.
- [263] J. A. Dobado, H. Martínez-García, Molina, M. R. Sundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8461–8471.
- [264] U. Wannagat, R. Münstedt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 29, 233–237.
- [265] S. Eguchi, Y. Matsushita, K. Yamashita, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 209–243.
- [266] S. L. Beaucage, R. P. Iyer, *Tetrahedron* **1993**, 49, 6123–6194.
- [267] P. Imhoff, C. J. Elsevier, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 209–216.
- [268] M. Witt, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1163–1181.
- [269] K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413–416.
- [270] R. G. Cavell, *Curr. Sci.* **2000**, 78, 440–451.
- [271] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 131–144.
- [272] F. López-Ortiz, E. Peláez-Arango, B. Tejerina, E. Pérez-Carreño, S. García-Granda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9972–9981.
- [273] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. G. H. Uiterweerd, Z. Wang, *Dalt. Trans* **1999**, 3413–3417.
- [274] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2350–2352; *Angew.*

-
- Chem.* **1997**, *109*, 2447–2449.
- [275] A. Müller, B. Neumüller, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 253–257.
- [276] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z. Wang, *Chem. Commun.* **1997**, *2*, 1113–1114.
- [277] K. L. Paciorek, R. H. Kratzer, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2426–2427.
- [278] G. Schieder, O. J. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 315–326.
- [279] H. J. Cristau, C. Garcia, J. Kadoura, E. Torreilles, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49–50*, 151–154.
- [280] J. A. Barth, G. Schnabl, T. Lenhard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *449*, 167–173.
- [281] C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1273–1289.
- [282] S. O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871–5875; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021–6025.
- [283] N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988–9997.
- [284] S. O. Hauber, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8644–8646.
- [285] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, S. K. Furfari, K. Konstas, *Dalt. Trans.* **2009**, 2326–2336.
- [286] C. GuhaRoy, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3923–3931.
- [287] M. M. Meinholz, S. K. Pandey, S. M. Deuerlein, D. Stalke, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 1662–1671.
- [288] F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1991**, 1477–1479.
- [289] R. Fleischer, B. Walfort, A. Gbureck, P. Scholz, W. Kiefer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2266–2274.
- [290] F. T. Edelmann, F. Knosel, F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 1–10.
- [291] A. Steiner, S. Zacchini, P. I. Richards, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 193–216.
- [292] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [293] H. Schmidbaur, K. Schwirten, H. Pickel, *Chem. Ber.* **1969**, *567*, 564–567.
- [294] S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell, O. S. John, *Organometallics* **2007**, *26*, 538–549.
- [295] R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731–2733.
- [296] R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494–507.
- [297] R. Tomaszewski, R. Vollmerhaus, A. Al-Humydi, Q. Wang, N. J. Taylor, S. Collins, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 214–224.
- [298] C. Qi, S. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 70–73.
- [299] K. Albahily, S. Licciulli, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Chevalier, K. Schuhen, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 3346–3352.
- [300] K. Albahily, V. Fomitcheva, Y. Shaikh, E. Sebastiao, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 4201–4210.
- [301] K. Albahily, V. Fomitcheva, S. Gambarotta, I. Korobkov, M. Murugesu, S. I. Gorelsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6380–6387.
- [302] D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1113–1120.

- [303] R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2006**, 25, 2514–2524.
- [304] M. T. Reetz, M. Willuhn, C. Psiorz, R. Goddard, *Chem. Commun.* **1999**, 117, 1105–1106.
- [305] R. Boese, M. Düppmann, W. Kuchen, W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 837–845.
- [306] Q. Zhang, X. Q. Zhang, Z. X. Wang, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 10453–10464.
- [307] W. J. Guo, Z. X. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1054–1061.
- [308] T. A. Peganova, A. V. Valyaeva, A. M. Kalsin, P. V. Petrovskii, A. O. Borissova, K. A. Lyssenko, N. A. Ustynyuk, *Organometallics* **2009**, 28, 3021–3028.
- [309] W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Kriiger, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 116–117; *Angew. Chem.* **1981**, 93, 91–92.
- [310] T. A. Peganova, I. S. Sinopalnikova, A. S. Peregudov, I. V. Fedyanin, A. Demonceau, N. A. Ustynyuk, A. M. Kalsin, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 17030–17041.
- [311] I. S. Sinopalnikova, T. A. Peganova, N. V. Belkova, E. Deydier, J. C. Daran, E. S. Shubina, A. M. Kalsin, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2285–2299.
- [312] B. F. Straub, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Chem. Commun.* **1999**, 6013, 2507–2508.
- [313] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1288–1290; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1328–1330.
- [314] A. K. Gupta, F. A. S. Chipem, R. Boomishankar, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 1848–1853.
- [315] A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15105–15112.
- [316] S. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science (80-.)*. **2007**, 318, 1754–1758.
- [317] M. Asay, C. Jones, M. Driess, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 354–396.
- [318] B. Prashanth, S. Singh, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 16880–16888.
- [319] B. Prashanth, D. Bawari, S. Singh, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 2039–2043.
- [320] B. Prashanth, S. Singh, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 6079–6087.
- [321] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1977–1981.
- [322] R. Fleischer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2413–2419.
- [323] E. Müller, J. Müller, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, 119, 121–126.
- [324] M. Schultz, B. F. Straub, P. Hofmann, *Acta Cryst. C* **2002**, 58, m256–m257.
- [325] A. J. Edwards, E. Wenger, *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 249–252.
- [326] B. Prashanth, S. Singh, *J. Chem. Sci.* **2015**, 127, 315–325.
- [327] A. L. Hawley, A. Stasch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2, 258–270.
- [328] A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10200–10203; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10364–10367.
- [329] S. J. Bonyhady, C. Jones, S. Nembenna, A. Stasch, A. J. Edwards, G. J. McIntyre, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 938–955.
- [330] J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley Verlag, **2006**.
- [331] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6621–6686.
- [332] R. M. Bullock, *Catalysis without Precious Metals*, Wiley Verlag, **2010**.
- [333] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science (80-.)*. **2006**, 314, 1124–1126.

-
- [334] J. Spielmann, F. Buch, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9434–9438; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9576–9580.
- [335] D. W. Stephan, *Nature* **2018**, *553*, 160–162.
- [336] H. Bauer, M. Alonso, C. Färber, H. Elsen, J. Pahl, A. Causero, G. Ballmann, F. De Proft, S. Harder, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 40–47.
- [337] J. Penafiel, L. Maron, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 201–206; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 203–208.
- [338] A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327–335.
- [339] H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 395–404.
- [340] F. Sroor, C. Hrib, F. Edelmann, *Inorganics* **2015**, *3*, 429–447.
- [341] A. Recknagel, M. Witt, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 40–44.
- [342] A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2190–2191.
- [343] T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267–3270.
- [344] K. A. Rufanov, N. K. Pruß, J. Sundermeyer, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 1525–1538.
- [345] L. Ernst, *Org. Magn. Reson.* **1977**, *9*, 35–43.
- [346] H.-J. Cristau, C. Garcia, *Synthesis (Stuttg.)* **1990**, 315–317.
- [347] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.
- [348] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19–65.
- [349] C. Imrie, T. A. Modro, P. H. V. A. N. Rooyen, C. C. P. Wagener, H. R. Hudson, M. Mcpartlin, J. B. Nasirun, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 41–46.
- [350] M. Arrowsmith, M. S. Hill, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4013–4016; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4073–4076.
- [351] J. Vrána, R. Jambor, A. Růžička, M. Alonso, F. De Proft, A. Lyčka, L. Dostál, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 4533–4545.
- [352] M. Westerhausen, H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 27–34.
- [353] J. Prust, K. Most, I. Müller, E. Alexopoulos, A. Stasch, I. Usón, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2032–2037.
- [354] R. J. Schwamm, B. M. Day, N. E. Mansfield, W. Knowelden, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14302–14314.
- [355] J. D. Farwell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Chem. Commun.* **2005**, 2271–2273.
- [356] R. Green, A. C. Walker, M. P. Blake, P. Mountford, *Polyhedron* **2016**, *116*, 64–75.
- [357] G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, G. K. Fukin, G. A. Domrachev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, G. Pavia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2097–2103.
- [358] A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hormnirun, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalt. Trans.* **2003**, 3088–3097.
- [359] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004–8010.
- [360] T. J. J. Whitehorne, B. Vabre, F. Schaper, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 6339–6352.
- [361] B. M. Day, W. Knowelden, M. P. Coles, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 10930–10933.
- [362] C. E. Griffin, M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4427–4431.

- [363] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, *21*, 5115–5121.
- [364] H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7376–7382; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7490–7497.
- [365] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950–1956; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994–2001.
- [366] H.-J. Cristau, I. Jouanin, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 68–72.
- [367] O. V. Gusev, T. A. Peganova, A. V. Gonchar, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, N. A. Ustynyuk, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 322–331.
- [368] J. Cheng, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m987.
- [369] Y. J. Tsai, M. B. Pastor, W. Lo, Q. Zhao, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *434*, 85–91.
- [370] T. Schulz, S. Deuerlein, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2178–2184.
- [371] P. C. Andrews, M. Brym, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 355–363.
- [372] A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, H. Zijlstra, C. Färber, S. Harder, *Organometallics* **2016**, *35*, 3350–3360.
- [373] A. Causero, G. Ballmann, J. Pahl, C. Färber, J. Intemann, S. Harder, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 1822–1831.
- [374] C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15000–15004.
- [375] J. Intemann, J. Spielmann, P. Sirsch, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8478–8489.
- [376] B. Freitag, J. Pahl, C. Färber, S. Harder, *Organometallics* **2018**, *37*, 469–475.
- [377] S. Harder, J. Brettar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474–3478; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558.
- [378] V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4927–4933.
- [379] M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717–6725.
- [380] C. Loh, S. Seupel, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1312–1321.
- [381] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127–140.
- [382] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 275–287.
- [383] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, W. Michael, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 117–125.
- [384] D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, *13*, 2773–2786.
- [385] D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378–379; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398–399.
- [386] R. Rogers, J. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229–237.
- [387] R. T. Boéré, A. M. Bond, S. Cronin, N. W. Duffy, P. Hazendonk, J. D. Masuda, K. Pollard, T. L. Roemmele, P. Tran, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 214–231.
- [388] M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 135–140.
- [389] M. K. Barman, A. Baishya, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *785*, 52–60.
- [390] C. Glock, C. Loh, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3261–3269.
- [391] C. Loh, S. Seupel, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, M. Westerhausen, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14440–14449.

-
- [392] F. Ortu, G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12429–12439.
- [393] M. He, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2016**, *35*, 2638–2644.
- [394] J. R. Lachs, A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, G. Kociok-Köhn, M. S. Hill, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4173–4179.
- [395] D. Kalden, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099.
- [396] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. L. Lomas, M. F. Mahon, P. A. Procopiu, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 7393–7400.
- [397] L. Orzechowski, S. Harder, *Organometallics* **2007**, *26*, 2144–2148.
- [398] T. M. Cameron, X. Chongying, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2008**, *27*, 1596–1604.
- [399] F. Feil, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4438–4443.
- [400] G. J. Moxey, A. J. Blake, W. Lewis, D. L. Kays, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5892–5902.
- [401] C. N. De Bruin-Dickason, T. Sutcliffe, C. Alvarez Lamsfus, G. B. Deacon, L. Maron, C. Jones, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 786–789.
- [402] T. J. Woodman, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 2938–2943.
- [403] W. J. Evans, M. A. Johnston, R. D. Clark, R. Anwender, J. W. Ziller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2483–2490.
- [404] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. Sablong, *Dalt. Trans.* **2006**, *35*, 4146.
- [405] F. Feil, *Organometallics* **2000**, *19*, 5010–5015.
- [406] C. Kleeberg, J. Grunenberg, X. Xie, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4400–4410.
- [407] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, A. J. Jaggar, J. D. Smith, *Organometallics* **1994**, *13*, 753–754.
- [408] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 177–190.
- [409] X. He, B. C. Noll, A. Beatty, R. E. Mulvey, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7444–7445.
- [410] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Dalt. Trans.* **1998**, *70*, 3113–3117.
- [411] M. Chen, J. R. Fulton, P. B. Hitchcock, N. C. Johnstone, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *Dalt. Trans.* **2007**, 2770.
- [412] A. Murso, M. Straka, M. Kaupp, R. Bertermann, D. Stalke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3576–3578.
- [413] A.-A. Someşan, E. Le Coz, T. Roisnel, C. Silvestru, Y. Sarazin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1–4.
- [414] D. Yang, J. Guo, H. Wu, Y. Ding, W. Zheng, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 2187–2194.
- [415] C. Wagner, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 938–944.
- [416] L. Wing-Por, K. W. Wong, Z. X. Wang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2006**, *25*, 2037–2044.
- [417] W. P. Leung, Q. W. Y. Ip, S. Y. Wong, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2003**, *22*, 4604–4609.
- [418] U. Kilimann, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 35–42.
- [419] A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1986**, *5*, 2159–2161.
- [420] H. P. Fritz, K.-E. Schwarzhans, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1390–1397.
- [421] A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 829–834.
- [422] T. Fjeldberg, H. Hope, M. F. Lappert, P. P. Power, A. J. Thorne, *Chem. Commun.* **1983**, 639–641.

- [423] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
- [424] B. Liu, G. Sun, S. Li, D. Liu, D. Cui, *Organometallics* **2015**, *34*, 4063–4068.
- [425] G. K. Barker, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *76*, 45–46.
- [426] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C5–C7.
- [427] H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 1–4.
- [428] B. Liu, L. Li, G. Sun, J. Liu, M. Wang, S. Li, D. Cui, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4971–4978.
- [429] Y. M. So, W. H. Leung, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 172–197.
- [430] E. J. Schelter, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 348.
- [431] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987–6041.
- [432] J. L. Atwood, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1978**, 140.
- [433] J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhanga, *Chem. Commun.* **1988**, 1308–1309.
- [434] C. J. Schaverien, J. B. Van Mechelen, *Organometallics* **1991**, *10*, 1704–1709.
- [435] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850.
- [436] I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 29–75.
- [437] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9558–9575.
- [438] P. Dröse, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1953–1956.
- [439] F. M. Sroor, C. G. Hrib, L. Hilfert, P. G. Jones, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *785*, 1–10.
- [440] T. S. Brunner, P. Benndorf, M. T. Gamer, N. Knöfel, K. Gugau, P. W. Roesky, *Organometallics* **2016**, *35*, 3474–3487.
- [441] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 837–850.
- [442] E. D. Brady, D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6682–6690.
- [443] J. Sundermeyer, A. Khvorost, K. Harms, *Acta Cryst. E* **2004**, *60*, 1117–1119.
- [444] C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics* **2005**, *24*, 3136–3148.
- [445] S. Bambirra, A. Meetsma, B. Hessen, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, m314–m316.
- [446] X. Xu, X. Xu, Y. Chen, J. Sun, *Organometallics* **2008**, *27*, 758–763.
- [447] O. L. Sydora, T. C. Jones, B. L. Small, A. J. Nett, A. A. Fischer, M. J. Carney, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2452–2455.
- [448] M. S. Balakrishna, S. Teipel, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1802–1808.
- [449] D. Steinborn, *Grundlagen Der Metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [450] W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **1981**, *14*, 706–708.
- [451] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer, C. S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5393–5396.
- [452] L. Fohlmeister, A. Stasch, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1190–1201.

-
- [453] F. Buch, J. Brettar, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741–2745.
- [454] J. Spielmann, S. Harder, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928–8938.
- [455] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. Kociok-Köhn, C. Weetman, *Organometallics* **2011**, *30*, 5556–5559.
- [456] S. Harder, J. Spielmann, J. Intemann, H. Bandmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4156–4160.
- [457] A. A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327–1347.
- [458] P. Jochmann, J. P. Davin, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4452–4455.
- [459] B. Freitag, J. Pahl, C. Färber, S. Harder, *Organometallics* **2018**, *37*, 469–475.
- [460] C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C62.
- [461] R. E. Ireland, R. S. Meissner, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4566–4568.
- [462] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121–125.
- [463] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 508–509.
- [464] S. Neander, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1429–1434.
- [465] U. Baisch, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, R. Conti, L. Labella, F. Marchetti, E. A. Quadrelli, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1538–1548.
- [466] M. R. Burgess, C. P. Morley, M. Di Vaira, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3099–3104.
- [467] G. Brauer, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [468] W. D. Buchanan, K. W. Henderson, *Encycl. Reagents Org. Synth.* **2001**, 1–2.
- [469] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [470] T. Heidemann, S. Mathur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 506–510.
- [471] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.
- [472] J. K. Peterson, M. R. MacDonald, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2013**, *32*, 2625–2631.
- [473] T. Fjeldberg, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Mol. Struct.* **1985**, *127*, 95–105.
- [474] K. A. Rufanov, B. Ziemer, M. Hummert, S. Schutte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4759–4763.
- [475] C. J. Price, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *Organometallics* **2008**, *27*, 3722–3727.
- [476] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme- Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [477] M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Commun.* **1973**, 126.
- [478] Kai C. Hultsch, Peter Voth, Klaus Beckerle, A. Thomas P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2000**, *19*, 228–243.
- [479] I. Thapa, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, S. V. Kulangara, R. Chevalier, *Organometallics* **2010**, *29*, 4080–4089.
- [480] V. Mark, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 42.
- [481] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1465–1467.
- [482] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 198–204.
- [483] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E.

- Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [484] OPUS 6.5, *Bruker Optik GmbH*, Ettlingen, **2009**.
- [485] SAINT v8.37A, *Bruker AXS Inc*, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [486] APEX2 v2013.10-1, *Bruker AXS Inc.*, Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [487] APEX3 v2016.9-0, *Bruker AXS Inc.*, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [488] Bruker AXS area detector scaling and absorption correction, *Bruker AXS Inc.*, Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [489] TWINABS vers2012.1., *Bruker AXS Inc.*, Madison, Wisconsin, USA, **2013**.
- [490] STOE X-Area, *Stoe + Cie GmbH*, Darmstadt, **2016**.
- [491] J. K. J. Koziskova, F. Hahn, J. Richter, *Acta Chim. Slovaca 2016* **2016**, 9, 136–140.
- [492] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435–436.
- [493] M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *J. Appl. Cryst.* **2015**, 48, 306–309.
- [494] G. C. L. Palatinus, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786–790.
- [495] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
- [496] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112–122.
- [497] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr* **2012**, 45, 849–854.
- [498] A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, 65, 148–155.
- [499] K. B. H. Putz, *Diamond 4*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.
- [500] R. Appel, W. Morbach, *Synthesis (Stuttg)*. **1977**, 699–700.
- [501] R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 88, 340–341; *Angew. Chem.* **1976**, 88, 340–341.

VIII

Kristallographischer Anhang

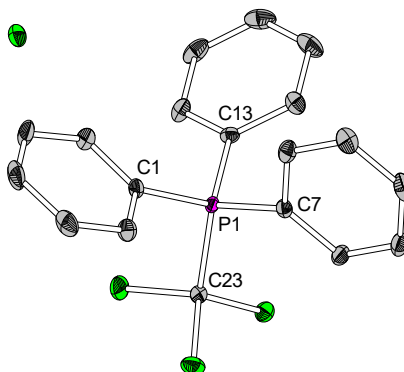
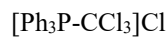
Allgemeines

Im Folgenden werden die wichtigsten Daten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen, von denen Kristallstrukturen erhalten werden konnten, tabellarisch aufgeführt. Es handelt sich um Informationen zu Kristalleigenschaften, Messparametern sowie zur Strukturlösung und -verfeinerung. Zu jeder Kristallstruktur ist ein ORTEP-Modell abgebildet. Allgemeine Angaben zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen können dem Experimentellen Teil entnommen werden. Die zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen verwendeten Dateien (z.B. *.ins, *.res, *.cif, *.hkl), der checkCIF-Report (*.pdf-Datei) sowie erstellte Tabellen (*.rtf-Datei) und Abbildungen (*.wmf-Datei) sind dem elektronischen Anhang beigelegt. Die Strukturlösung- und verfeinerung wurde von VENKER durchgeführt.

Erläuterung der verwendeten Symbole

a, b, c	Länge der kristallographischen Achsen
α, β, γ	Winkel der Kristallzelle
C	<i>completeness</i> bis zum angegebenen Winkel
ΔD_{\max}	Maximum der Differenzfourierkarte
ΔD_{\min}	Minimum der Differenzfourierkarte
$F(000)$	(effektive) Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle
GooF (F^2)	goodness of fit für F^2
λ	Wellenlänge
I	Intensität
M	Molare Masse
μ	Absorptionskoeffizient
R_1	Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
wR_2	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich der in der Klammer angegebenen Reflexe
R_{Int}	Zuverlässigkeitsfaktor bezüglich der Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
ρ_{calc}	berechnete Dichte

T	Temperatur
θ	Beugungswinkel
Tr	Transmissionskoeffizient
V	Volumen



Kristalldaten

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{P}$	$M = 1159.65 \text{ g/mol}$	orthorhombisch, $Pna2_1$
$a = 17.1117(7) \text{ \AA}$	$b = 11.1882(5) \text{ \AA}$	$c = 9.7422(4) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1865.14(14) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.482 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.718 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 848$
farbloser Block	$0.330 \times 0.180 \times 0.130 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

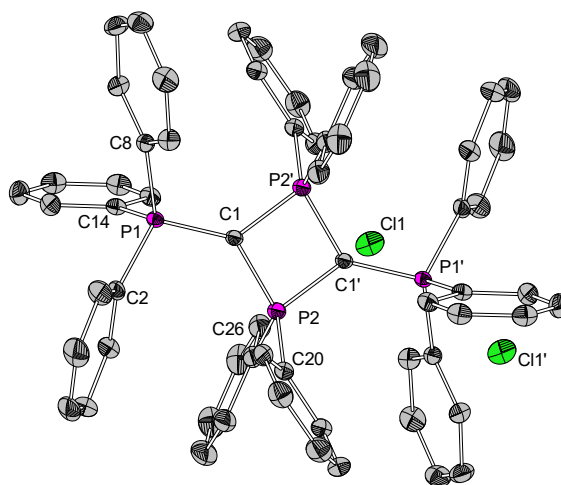
Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.175 \rightarrow 27.162^\circ$
$h = -21 \rightarrow 21$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -12 \rightarrow 12$
40187 gemessene Reflexe	4127 unabhängige Reflexe	4016 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0404$	$C(25.00^\circ) = 99.9\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.7162$	$Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

4127 Reflexe	1 Restraints	217 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0170$	$wR_2 (I) = 0.0399$	
GooF (F^2) = 1.078	$\Delta D_{\text{max}} = 0.150 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.241 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Um einen Ausreißer des Beamspots zu unterdrücken wurde der OMIT-Befehl eingesetzt.

[Ph₃PCPPh₂]₂Cl₂ · DCM **15a**



Kristalldaten

C ₆₄ H ₅₄ Cl ₆ P ₄	<i>M</i> = 1159.65 g/mol	monoklin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> = 12.5993(5) Å	<i>b</i> = 14.6268(6) Å	<i>c</i> = 15.8855(7) Å
<i>α</i> = 90°	<i>β</i> = 100.2010(10)°	<i>γ</i> = 90°
<i>V</i> = 2881.2(2) Å ³	<i>Z</i> = 2	
<i>ρ</i> _{calc} = 1.337 Mg/m ³	<i>μ</i> = 0.450 mm ⁻¹	<i>F</i> (000) = 1200
gelbe Nadel	0.334 x 0.331 x 0.148 mm ³	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

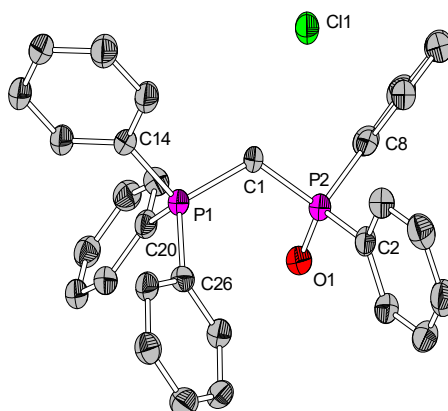
<i>T</i> = 100(2) K	<i>λ</i> = 0.71073 Å	<i>θ</i> = 2.153→28.535°
<i>h</i> = −16→16	<i>k</i> = −19→19	<i>l</i> = −21→21
80426 gemessene Reflexe	7200 unabhängige Reflexe	7200 Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
<i>R</i> _{Int} = 0.0384	<i>C</i> (25.00°) = 99.9%	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	<i>Tr</i> _{min} = 0.6929	<i>Tr</i> _{max} = 0.7457

Verfeinerung

7200 Reflexe	0 Restraints	334 Parameter
Verfeinerung gegen <i>F</i> ² (vollst. Matrix)		
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) = 0.0381	<i>wR</i> ₂ (<i>I</i>) = 0.1020	
Goof (<i>F</i> ²) = 1.032	Δ <i>D</i> _{max} = 0.831 e·Å ⁻³	Δ <i>D</i> _{min} = −0.616 e·Å ⁻³

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Chlorid, ein Dichlormethan-Molekül und ein halbes Kationenfragment, welches durch Inversion vervollständigt wird.

[Ph₃PCH₂PPh₂O]Cl **15b**



Kristalldaten

C₆₄H₅₄ClP₄

$a = 9.7400(6) \text{ \AA}$

$\alpha = 113.680(5)^\circ$

$V = 1656.68(20) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.263 \text{ Mg/m}^3$

farbloses Prisma

$M = 1159.65 \text{ g/mol}$

$b = 13.7103(10) \text{ \AA}$

$\beta = 102.876(5)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 2.164 \text{ mm}^{-1}$

$0.097 \times 0.074 \times 0.051 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$

$c = 14.1549(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 94.614(6)^\circ$

$F(000) = 662$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -12 \rightarrow 12$

54151 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0901$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$

$k = -10 \rightarrow 17$

6778 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.4\%$

$Tr_{\text{min}} = 0.2092$

$\theta = 3.552 \rightarrow 75.438^\circ$

$l = -17 \rightarrow 15$

4688 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.8678$

Verfeinerung

6778 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0543$

GooF (F^2) = 1.032

114 Restraints

$wR_2(I) = 0.1458$

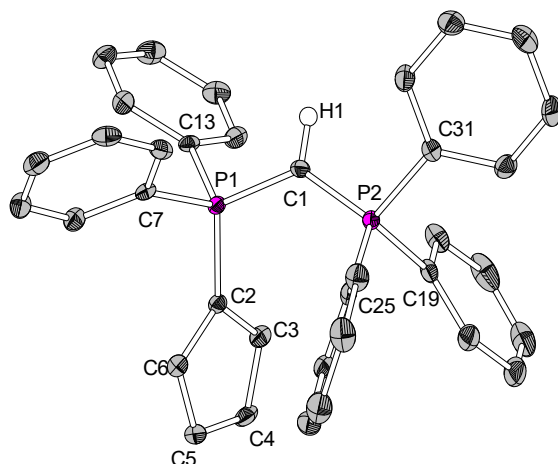
$\Delta D_{\text{max}} = 0.527 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

440 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.321 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei halbe Benzol-Fragmente, die über Symmetrieoperationen vervollständigt wurden. Zwei dieser Fragmente wurden fehlgeordnet verfeinert (50/50 bzw. 54/46). Dazu wurden die Restraints AFIX 66, RIGU und SIMU verwendet.

Ph₃PCHPPh₂Cp^H 17



Kristalldaten

$C_{36}H_{30}P_2$	$M = 524.54 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 9.0337(4) \text{ \AA}$	$b = 20.1390(9) \text{ \AA}$	$c = 15.8069(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 104.080(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 2789.3(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.294 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.180 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1104$
farblose Nadel	$0.195 \times 0.085 \times 0.043 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

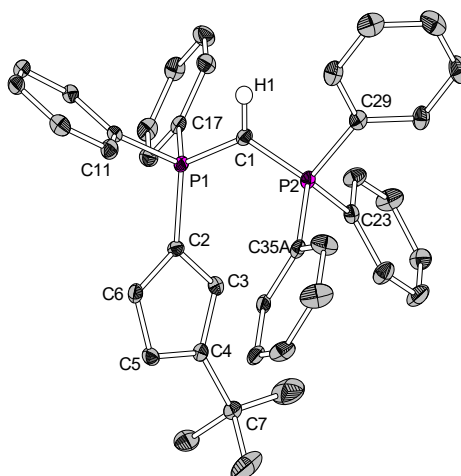
Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.380 \rightarrow 27.947^\circ$
$h = -11 \rightarrow 11$	$k = -26 \rightarrow 26$	$l = -19 \rightarrow 20$
53447 gemessene Reflexe	6699 unabhängige Reflexe	4773 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.1016$	$C(25.00^\circ) = 100\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.7173$	$Tr_{\text{max}} = 0.7456$

Verfeinerung

6699 Reflexe	0 Restraints	347 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0504$	$wR_2 (I) = 0.1014$	
$\text{Goof} (F^2) = 1.043$	$\Delta D_{\text{max}} = 0.349 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.356 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Das Wasserstoffatom der PC_{HP}-Einheit wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

Ph₃PCHPPh₂Cp^{*t*Bu} **20**KristalldatenC₄₀H₃₈P₂*M* = 580.64 g/molmonoklin, *P*2₁/*n**a* = 17.0981(7) Å*b* = 9.9539(4) Å*c* = 20.5621(9) Å α = 90° β = 114.1710(10)° γ = 90°*V* = 3192.7(2) Å³*Z* = 4 ρ_{calc} = 1.208 Mg/m³ μ = 0.163 mm⁻¹*F*(000) = 1232

farbloser Block

0.247 x 0.199 x 0.101 mm³Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K λ = 0.71073 Å θ = 2.316→28.806°*h* = -23→23*k* = -13→13*l* = -27→27

90118 gemessene Reflexe

8305 unabhängige Reflexe

6137 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)*R*_{int} = 0.0980*C* (25.00°) = 99.9%

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

*Tr*_{min} = 0.7148*Tr*_{max} = 0.7458Verfeinerung

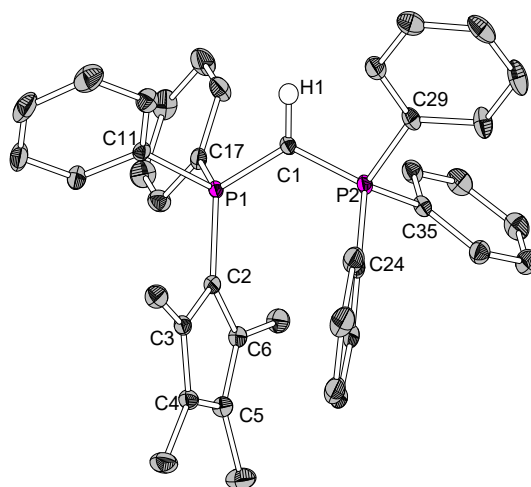
8305 Reflexe

174 Restraints

436 Parameter

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0518*wR*₂ (*I*) = 0.1086GooF (*F*²) = 1.044 ΔD_{max} = 0.440 e·Å⁻³ ΔD_{min} = -0.360 e·Å⁻³

Kommentar: Das Wasserstoffatom der PCHP-Einheit wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert. Eine Phenyl- und die *tert*-Butylgruppe (75/25 bzw. 90/10) wurden fehlgeordnet verfeinert. Dazu wurden die Befehle RIGU, SIMU, ISOR und EADP eingesetzt.



Kristalldaten

$C_{40}H_{38}P_2$	$M = 580.64 \text{ g/mol}$	triklin, $P\bar{1}$
$a = 10.7598(5) \text{ \AA}$	$b = 10.8601(5) \text{ \AA}$	$c = 15.4406(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 76.150(2)^\circ$	$\beta = 74.363(2)^\circ$	$\gamma = 65.5930(10)^\circ$
$V = 1565.27(13) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.232 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.167 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 616$
farbloser Block	$0.435 \times 0.230 \times 0.162 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

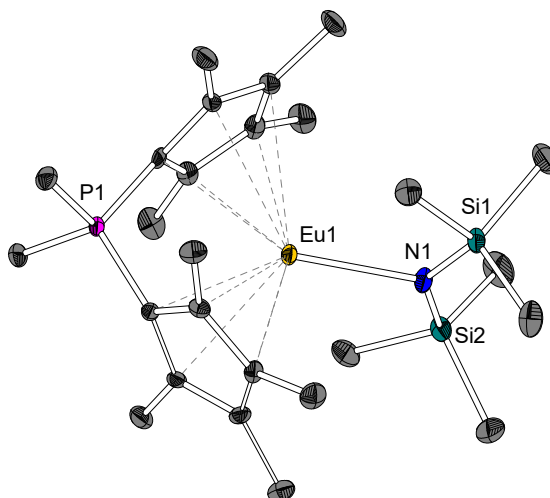
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.118 \rightarrow 28.919^\circ$
$h = -14 \rightarrow 14$	$k = -14 \rightarrow 14$	$l = -20 \rightarrow 20$
61246 gemessene Reflexe	8196 unabhängige Reflexe	6945 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{Int}} = 0.0401$	$C(25.00^\circ) = 100\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.7261$	$Tr_{\text{max}} = 0.7458$

Verfeinerung

8196 Reflexe	0 Restraints	387 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0397$	$wR_2 (I) = 0.0969$	
$\text{Goof} (F^2) = 1.040$	$\Delta D_{\text{max}} = 0.352 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.347 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Das Wasserstoffatom der PCHP-Einheit wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

[Eu{Me₂P(Cp[#])₂}(N(SiMe₃)₂)₂] · THF **37a**



Kristalldaten

C₃₀H₅₆Eu₁N₁O₁P₁Si₂

M = 685.86 g/mol

monoklin, *P*2₁/*n*

a = 10.8846(6) Å

b = 11.5182(7) Å

c = 27.116(15) Å

α = 90°

β = 91.646(2)°

γ = 90°

V = 4489.1(3) Å³

Z = 4

ρ_{calc} = 1.337 Mg/m³

μ = 1.979 mm⁻¹

F(000) = 1428

orangefarbene Nadeln

0.510 x 0.140 x 0.050 mm³

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

λ = 0.71073 Å

θ = 2.318→27.197°

h = -13→13

k = -14→14

l = -34→34

104845 gemessene Reflexe

7560 unabhängige Reflexe

6931 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0.0457

C (25.00°) = 99.9%

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

*Tr*_{min} = 0.5986

*Tr*_{max} = 0.7455

Verfeinerung

7560 Reflexe

12 Restraints

341 Parameter

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0483

*wR*₂ (*I*) = 0.1154

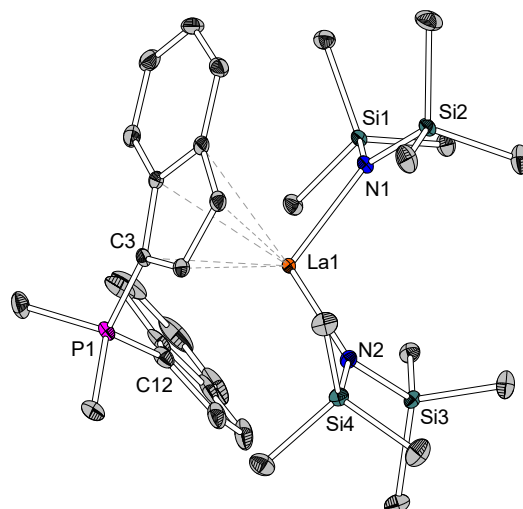
GooF (*F*²) = 1.394

ΔD_{max} = 1.477 e·Å⁻³

ΔD_{min} = -1.458 e·Å⁻³

Kommentar: Zwei Atome des THF-Moleküls wurden mit dem ISOR-Befehl restrained.

[La{Me₂P(Ind)₂}(N(SiMe₃)₂)₂] · Toluol **42a**



Kristalldaten

C₃₉H₆₂La₁N₂P₁Si₄

a = 19.0338(9) Å

α = 90°

V = 4199.6(4) Å³

*ρ*_{calc} = 1.330 Mg/m³

farbloser Block

M = 841.14 g/mol

b = 9.9054(5) Å

β = 105.8680(10)°

Z = 4

μ = 1.198 mm⁻¹

0.390 x 0.320 x 0.300 mm³

monoklin, *P*2₁/*c*

c = 23.1570(11) Å

γ = 90°

F(000) = 1752

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = -24→24

136789 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0457

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -12→12

9327 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.9%

*Tr*_{min} = 0.6430

θ = 2.250→27.174°

l = -29→29

8840 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7455

Verfeinerung

9327 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0160

Goof (*F*²) = 1.092

0 Restraints

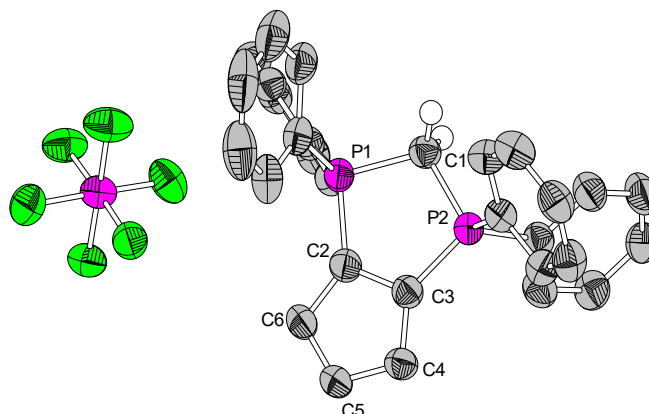
*wR*₂ (*I*) = 0.0390

Δ*D*_{max} = 0.7455 e⁻Å⁻³

439 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.295 e⁻Å⁻³

[Ph₂P-CH₂-PPh₂-C₅H₅]₂PF₆ **45**



Kristalldaten

C₃₀H₂₅P₃F₆

$a = 15.5111(3) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 5440.5(2) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.447 \text{ Mg/m}^3$

gelbe Nadel

$M = 592.41 \text{ g/mol}$

$b = 18.0513(4) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

$\mu = 2.550 \text{ mm}^{-1}$

$0.332 \times 0.152 \times 0.059 \text{ mm}^3$

orthorhombisch, *Pbca*

$c = 19.4307(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 2432$

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -19 \rightarrow 17$

32189 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0716$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$

$k = -22 \rightarrow 16$

5635 unabhängige Reflexe

$C(70.00^\circ) = 100\%$

$Tr_{\text{min}} = 0.2180$

$\theta = 4.398 \rightarrow 76.088^\circ$

$l = -21 \rightarrow 24$

3737 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 1.000$

Verfeinerung

5635 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0728$

GooF (F^2) = 0.966

0 Restraints

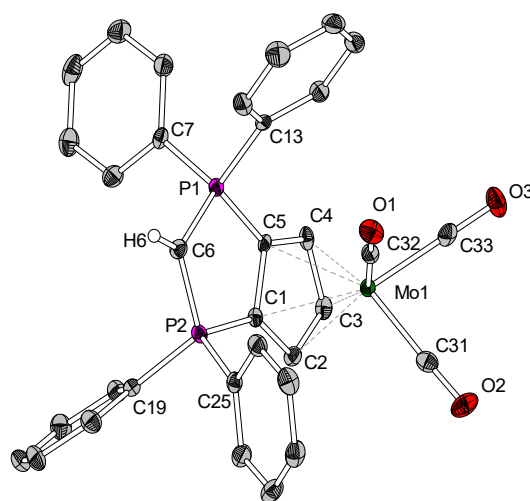
$wR_2 (I) = 0.2068$

$\Delta D_{\text{max}} = 0.550 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

353 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.660 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

[Mo{Ph₂P-CH-PPh₂-C₅H₃}(CO)₃] **48**



Kristalldaten

C₃₃H₂₄MoO₃P₂

a = 11.3816(6) Å

α = 90°

V = 2789.7(3) Å³

*ρ*_{calc} = 1.491 Mg/m³

farblose Nadel

M = 626.40 g/mol

b = 10.4176(6) Å

β = 100.995(2)°

Z = 4

μ = 0.618 mm⁻¹

0.360 x 0.100 x 0.070 mm³

monoklin, *P*2₁/*c*

c = 23.9677(12) Å

γ = 90°

F(000) = 1272

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = -14→14

54095 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0916

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -13→13

6195 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.9%

*Tr*_{min} = 0.6544

θ = 2.262→27.176°

l = -30→30

4779 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7455

Verfeinerung

6195 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0450

GooF (*F*²) = 1.165

0 Restraints

*wR*₂ (*I*) = 0.0828

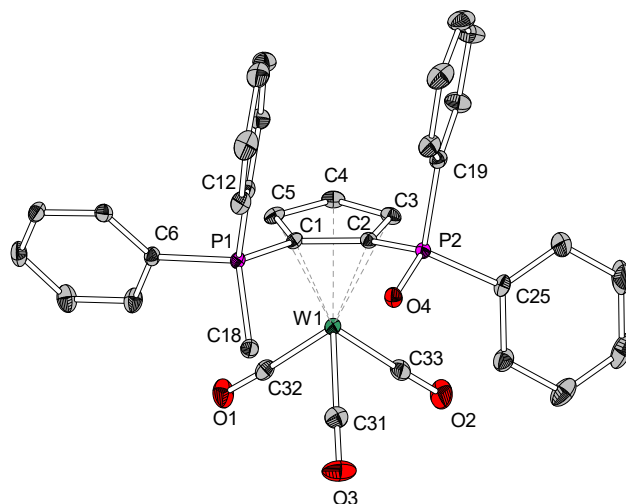
*ΔD*_{max} = 0.546 e·Å⁻³

356 Parameter

*ΔD*_{min} = -1.091 e·Å⁻³

Kommentar: Das Wasserstoffatom der PCHP-Funktion wurde in der Fourierkarte gefunden und isotrop verfeinert.

[W{Ph₂MeP-C₅H₃-POPh₂}(CO)₃] · Benzol **49a**



Kristalldaten

C₃₉H₃₂O₄P₂W

$a = 11.3279(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 99.249(2)^\circ$

$V = 1642.00(13) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.639 \text{ Mg/m}^3$

gelber Block

$M = 810.43 \text{ g/mol}$

$b = 12.5592(6) \text{ \AA}$

$\beta = 107.475(2)^\circ$

$Z = 2$

$\mu = 3.656 \text{ mm}^{-1}$

$0.200 \times 0.122 \times 0.085 \text{ mm}^3$

triklin, $P\bar{1}$

$c = 12.5662(6) \text{ \AA}$

$\gamma = 99.122(2)^\circ$

$F(000) = 804$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -14 \rightarrow 14$

80461 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0348$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -16 \rightarrow 16$

7297 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.9\%$

$Tr_{\text{min}} = 0.6344$

$\theta = 2.125 \rightarrow 27.180^\circ$

$l = -16 \rightarrow 16$

6992 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

7297 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0120$

Goof (F^2) = 1.087

0 Restraints

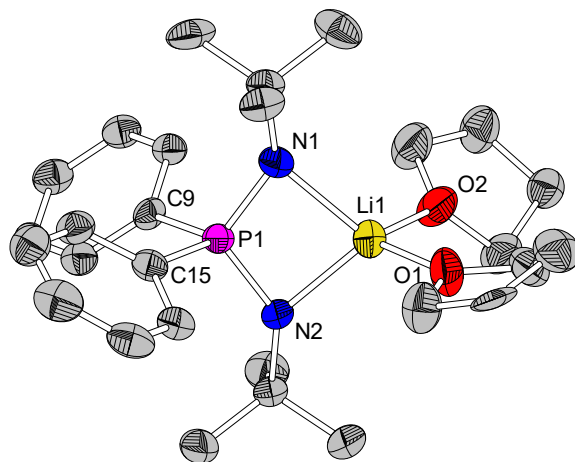
$wR_2(I) = 0.0291$

$\Delta D_{\text{max}} = 0.383 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

416 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.488 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

[Li{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}(thf)₂] **52**



Kristalldaten

$C_{28}H_{44}LiN_2O_2P$	$M = 478.56 \text{ g/mol}$	monoklin, Pn
$a = 9.7689(4) \text{ \AA}$	$b = 10.6736(5) \text{ \AA}$	$c = 15.7645(7) \text{ \AA}$
$\alpha = 90.361(2)^\circ$	$\beta = 102.6540(10)^\circ$	$\gamma = 115.9560(10)^\circ$
$V = 1432.24(11) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.147 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 0.137 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 536$
farbloser Block	$0.396 \times 0.384 \times 0.376 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE STADIVARI

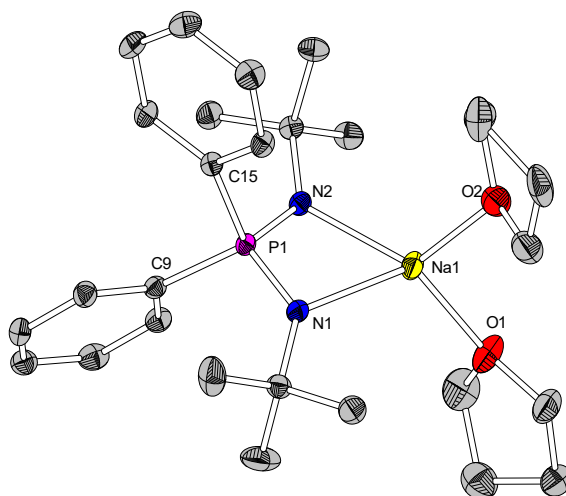
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$	$\theta = 4.400 \rightarrow 75.429^\circ$
$h = -5 \rightarrow 13$	$k = -12 \rightarrow 11$	$l = -16 \rightarrow 16$
14920 gemessene Reflexe	3955 unabhängige Reflexe	3175 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0611$	$C(70.00^\circ) = 99.8\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.1486$	$Tr_{\text{max}} = 0.8946$

Verfeinerung

3955 Reflexe	69 Restraints	342 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0438$	$wR_2 (I) = 0.1080$	
$\text{Goof} (F^2) = 0.969$	$\Delta D_{\text{max}} = 0.226 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.199 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Ein THF-Molekül wurde fehlgeordnet verfeinert. Dazu wurden die Restraints DFIX und SIMU verwendet.

[Na{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}(thf)₂]**·53**



Kristalldaten

C₂₈H₄₄N₂NaO₂P

M = 494.61 g/mol

triklin, *P* $\bar{1}$

a = 9.7689(4) Å

b = 10.6736(5) Å

c = 15.7645(7) Å

α = 90.361(2)°

β = 102.6540(10)°

γ = 115.9560(10)°

V = 1432.24(11) Å³

Z = 2

ρ_{calc} = 1.147 Mg/m³

μ = 0.137 mm⁻¹

F(000) = 536

farbloser Block

0.396 x 0.384 x 0.376 mm³

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

λ = 0.71073 Å

θ = 2.137→31.814°

h = -13→14

k = -15→15

l = -23→21

38231 gemessene Reflexe

8551 unabhängige Reflexe

6725 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*R*_{int} = 0.0368

C (25.00°) = 100%

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

*Tr*_{min} = 0.7042

*Tr*_{max} = 0.7463

Verfeinerung

8551 Reflexe

0 Restraints

313 Parameter

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0499

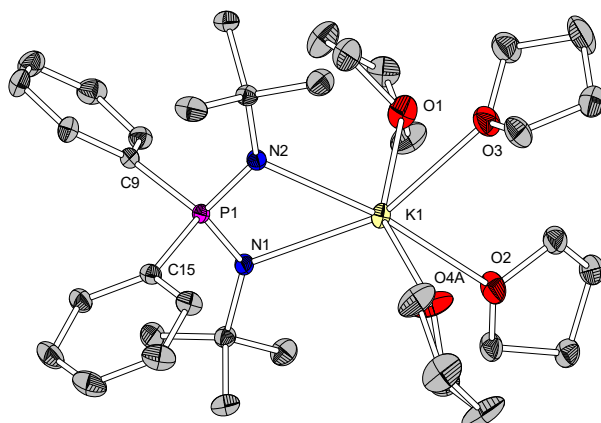
*wR*₂ (*I*) = 0.1130

Goof (*F*²) = 1.046

ΔD_{max} = 0.550 e·Å⁻³

ΔD_{min} = -0.327 e·Å⁻³

[K{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}(thf)₄] **54**



Kristalldaten

$C_{36}H_{60}KN_2O_4P$	$M = 654.93 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/c$
$a = 10.8811(4) \text{ \AA}$	$b = 10.0487(3) \text{ \AA}$	$c = 13.0862(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 96.911(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1420.46(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.119 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 1.040 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 520$
farbloser Block	$0.191 \times 0.099 \times 0.051 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

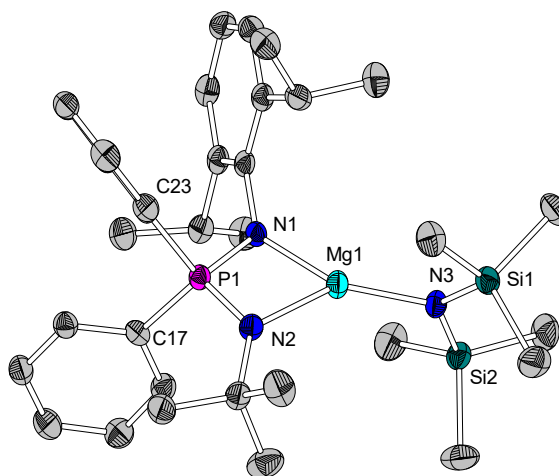
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.211 \rightarrow 30.923^\circ$
$h = -27 \rightarrow 27$	$k = -15 \rightarrow 15$	$l = -28 \rightarrow 28$
38231 gemessene Reflexe	8551 unabhängige Reflexe	6725 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0403$	$C(25.00^\circ) = 100\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.696$	$Tr_{\text{max}} = 0.7461$

Verfeinerung

11889 Reflexe	228 Restraints	477 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0371$	$wR_2 (I) = 0.0943$	
$\text{Goof} (F^2) = 1.044$	$\Delta D_{\text{max}} = 0.470 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.326 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Zwei THF-Moleküle wurden fehlgeordnet verfeinert (50/50 bzw. 59/41). Zur Verfeinerung dieser Fehlordnungen wurden die Restraints RIGU und SIMU eingesetzt.

[Mg{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] **60**



Kristalldaten

C₃₄H₅₄MgN₃PSi₂

a = 9.15772(17) Å

α = 104.5855(15)°

V = 1822.50(6) Å³

*ρ*_{calc} = 1.123 Mg/m³

farbloser Block

M = 616.26 g/mol

b = 11.97386(23) Å

β = 101.9987(15)°

Z = 2

μ = 1.650 mm⁻¹

0.668 x 0.649 x 0.560 mm³

triklin, *P* $\bar{1}$

c = 17.7933(3) Å

γ = 95.8080(15)°

F(000) = 668

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K

h = -10→11

38409 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0589

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 1.54178 Å

k = -15→12

7386 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.1%

*Tr*_{min} = 0.3163

θ = 3.866→75.221°

l = -20→22

5104 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.9773

Verfeinerung

7386 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0392

GooF (*F*²) = 0.902

0 Restraints

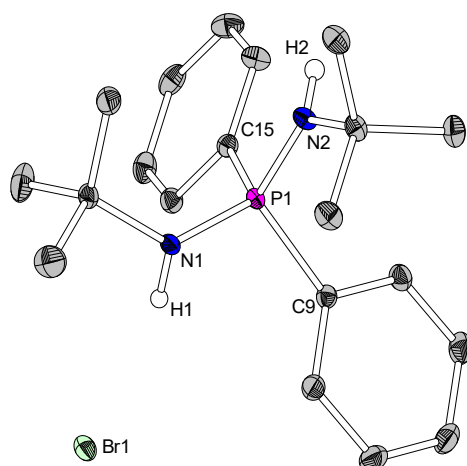
*wR*₂ (*I*) = 0.0956

Δ*D*_{max} = 0.470 e·Å⁻³

383 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.326 e·Å⁻³

[{*t*BuNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br]



Kristalldaten

C₂₀H₃₀BrN₂P

a = 9.2793(4) Å

α = 90°

V = 2053.97(15) Å³

*ρ*_{calc} = 1.324 Mg/m³

farbloser Block

M = 409.34 g/mol

b = 16.7661(7) Å

β = 101.709(2)°

Z = 4

μ = 1.324 mm⁻¹

0.261 x 0.184 x 0.156 mm³

monoklin, *P*2₁/*n*

c = 13.4828(6) Å

γ = 90°

F(000) = 856

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = -13→13

73024 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0319

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -23→24

6318 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 100%

*Tr*_{min} = 0.6774

θ = 2.430→30.593°

l = -19→19

5715 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7461

Verfeinerung

6318 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0214

Goof (*F*²) = 1.051

0 Restraints

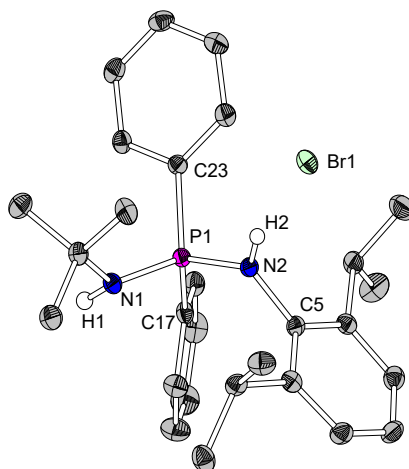
*wR*₂ (*I*) = 0.0513

Δ*D*_{max} = 0.438 e Å⁻³

231 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.317 e Å⁻³

[{DippNH-PPh₂-HN*t*Bu}Br]



Kristalldaten

C₃₂H₄₆BrN₂OP

$a = 12.2999(3) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3104.91(12) \text{ \AA}^3$

$\rho_{\text{calc}} = 1.253 \text{ Mg/m}^3$

farbloses Plättchen

$M = 585.59 \text{ g/mol}$

$b = 17.9857(3) \text{ \AA}$

$\beta = 108.321(2)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 2.478 \text{ mm}^{-1}$

$0.221 \times 0.159 \times 0.072 \text{ mm}^3$

monoklin, $P2_1/n$

$c = 14.7847(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 1240$

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

$T = 100(2) \text{ K}$

$h = -15 \rightarrow 13$

33359 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0319$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$

$k = -20 \rightarrow 22$

6370 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.8\%$

$Tr_{\text{min}} = 0.3240$

$\theta = 3.998 \rightarrow 75.610^\circ$

$l = -18 \rightarrow 17$

5119 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$Tr_{\text{max}} = 0.8983$

Verfeinerung

6370 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0386$

GooF (F^2) = 0.957

0 Restraints

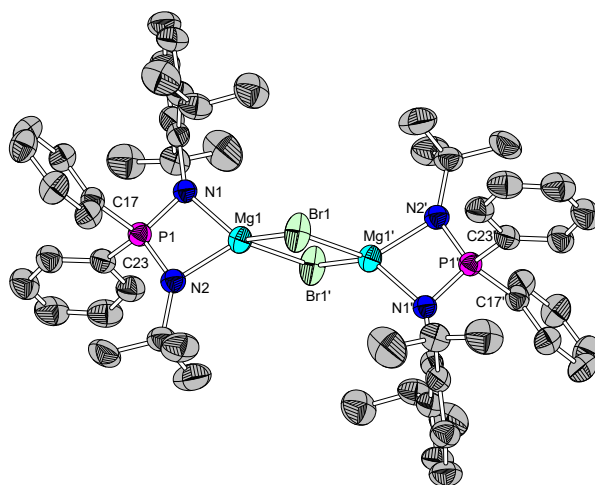
$wR_2 (I) = 0.0701$

$\Delta D_{\text{max}} = 0.592 \text{ e \AA}^{-3}$

349 Parameter

$\Delta D_{\text{min}} = -0.313 \text{ e \AA}^{-3}$

[Mg{DippN-PPh₂-N*t*Bu}Br]₂ · Toluol **63**



Kristalldaten

C₇₀H₈₈Br₂Mg₂N₄P₂

a = 11.2079(3) Å

α = 78.0611(15)°

V = 1748.60(7) Å³

*ρ*_{calc} = 1.193 Mg/m³

farbloser Block

M = 975.30 g/mol

b = 11.91967(23) Å

β = 75.5777(17)°

Z = 1

μ = 2.380 mm⁻¹

0.215 x 0.189 x 0.154 mm³

triklin, *P* $\bar{1}$

c = 14.0131(3) Å

γ = 77.8263(17)°

F(000) = 660

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K

h = -13→6

38662 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0334

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 1.54178 Å

k = -14→13

6816 unabhängige Reflexe

C (70.00°) = 99.2%

*Tr*_{min} = 0.3338

θ = 3.845→72.441°

l = -17→16

5562 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 1.0000

Verfeinerung

6816 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0492

GooF (*F*²) = 1.121

273 Restraints

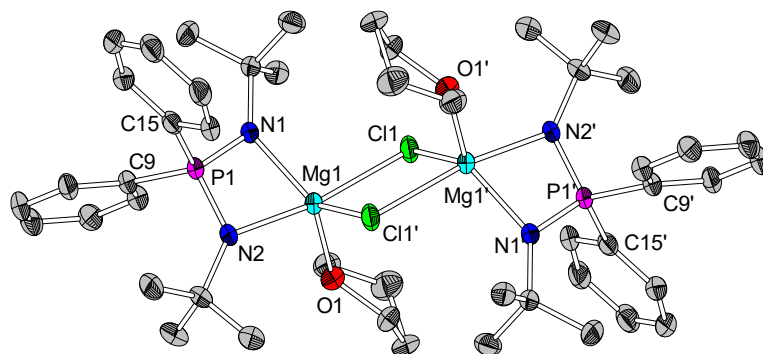
*wR*₂ (*I*) = 0.1456

*ΔD*_{max} = 0.508 e·Å⁻³

411 Parameter

*ΔD*_{min} = -0.911 e·Å⁻³

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Toluol-Molekül und ein halbes Molekülfragment, welches über eine Symmetrieoperation vervollständigt wurde. Das Toluol-Molekül wurde fehlgeordnet (63/37) verfeinert. Dazu wurden die Restraints AFIX 66, DFIX, SIMU, ISOR, DANG verwendet. Zusätzlich wurde ein Auslöschungsparameter von 0.00356 verwendet.

[Mg{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}Cl(thf)]₂ **65**KristalldatenC₄₈H₇₂Cl₂Mg₂N₄O₂P₂*M* = 918.55 g/molmonoklin, *P*2₁/*n**a* = 10.6120(7) Å*b* = 15.8140(12) Å*c* = 15.1106(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.128(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ *V* = 2521.3(3) Å³*Z* = 2 $\rho_{\text{calc}} = 1.210 \text{ Mg/m}^3$ $\mu = 2.310 \text{ mm}^{-1}$ *F*(000) = 984

farbloser Block

0.117 x 0.158 x 0.179 mm³Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$ $\theta = 4.059 \rightarrow 75.270^\circ$ *h* = −13→11*k* = −18→19*l* = −12→18

24726 gemessene Reflexe

5144 unabhängige Reflexe

3345 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)*R*_{int} = 0.0994*C* (67.5°) = 99.9%

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

*Tr*_{min} = 0.2468*Tr*_{max} = 0.7692Verfeinerung

5144 Reflexe

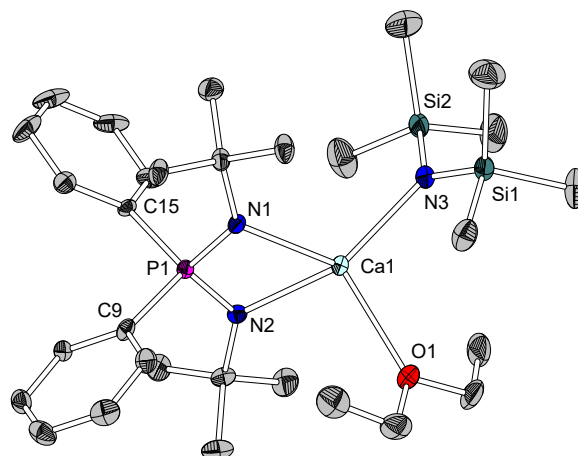
36 Restraints

296 Parameter

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0524*wR*₂ (*I*) = 0.1310GooF (*F*²) = 0.895 $\Delta D_{\text{max}} = 0.757 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ $\Delta D_{\text{min}} = -0.461 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

Kommentar: Die THF-Moleküle wurden fehlgeordnet verfeinert (69/31). Dazu wurde der Restraint SIMU verwendet.

[Ca{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂(OEt₂)] **68**



Kristalldaten

C₃₀H₅₆CaN₃OPSi₂

a = 47.068(2) Å

α = 90°

V = 7257.8(6) Å³

*ρ*_{calc} = 1.102 Mg/m³

farbloser Block

M = 602.00 g/mol

b = 8.7581(4) Å

β = 108.1720(2)°

Z = 8

μ = 0.308 mm⁻¹

0.370 x 0.140 x 0.100 mm³

monoklin, *Cc*

c = 18.5304(8) Å

γ = 90°

F(000) = 2624

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = -60→60

96475 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0455

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -11→11

15721 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.9%

*Tr*_{min} = 0.7455

θ = 2.206→27.167°

l = -23→23

13906 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7199

Verfeinerung

15721 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0333

Goof (*F*²) = 1.044

2 Restraints

*wR*₂ (*I*) = 0.0752

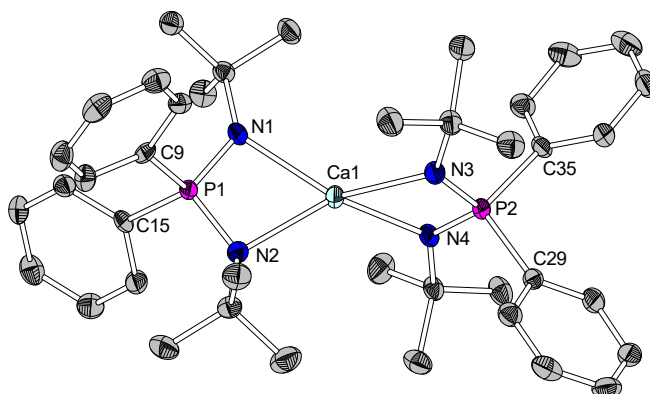
Δ*D*_{max} = 0.311 e·Å⁻³

714 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.249 e·Å⁻³

Kommentar: Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (57/43) verfeinert.

[Ca{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂] 69



Kristalldaten

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{CaN}_4\text{P}_2$	$M = 694.90 \text{ g/mol}$	monoklin, Pc
$a = 10.9565(3) \text{ \AA}$	$b = 9.6146(2) \text{ \AA}$	$c = 19.5305(5) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 105.631(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1981.30(9) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.165 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 2.361 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 748$
farbloser Block	$0.130 \times 0.104 \times 0.074 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

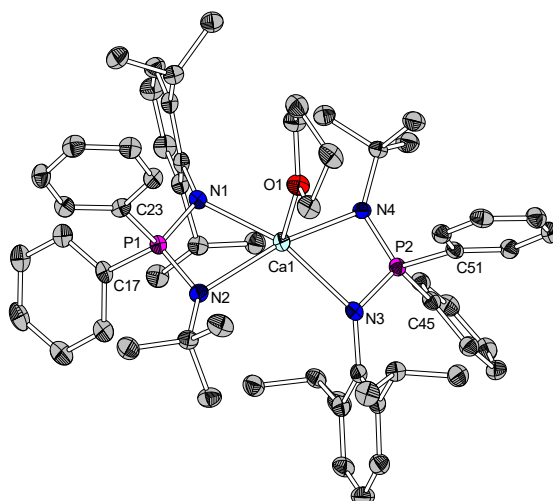
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$	$\theta = 4.190 \rightarrow 75.142^\circ$
$h = -13 \rightarrow 13$	$k = -6 \rightarrow 11$	$l = -24 \rightarrow 22$
25936 gemessene Reflexe	6890 unabhängige Reflexe	6231 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0508$	$C(67.7^\circ) = 100\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.3109$	$Tr_{\text{max}} = 0.9035$

Verfeinerung

6890 Reflexe	2 Restraints	437 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0352$	$wR_2 (I) = 0.0841$	
GooF (F^2) = 0.995	$\Delta D_{\text{max}} = 0.435 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.297 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Die Struktur wurde als meroedrischer Inversionszwilling (31/69) verfeinert.

[Ca{DippN-PPh₂-N*t*Bu}₂(thf)] **71**



Kristalldaten

C₆₀H₈₀CaN₄OP₂

a = 11.2479(3) Å

α = 90°

V = 5457.4(2) Å³

*ρ*_{calc} = 1.187 Mg/m³

farbloses Prisma

M = 975.30 g/mol

b = 19.1644(4) Å

β = 92.394(2)°

Z = 4

μ = 1.869 mm⁻¹

0.171 x 0.122 x 0.109 mm³

monoklin, *P*2₁/*n*

c = 19.1644(4) Å

γ = 90°

F(000) = 2104

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K

h = -13→7

50808 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0475

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 1.54178 Å

k = -22→23

10813 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 98.1%

*Tr*_{min} = 0.2168

θ = 2.892→75.405°

l = -31→31

7294 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.9264

Verfeinerung

10813 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0401

GooF (*F*²) = 0.928

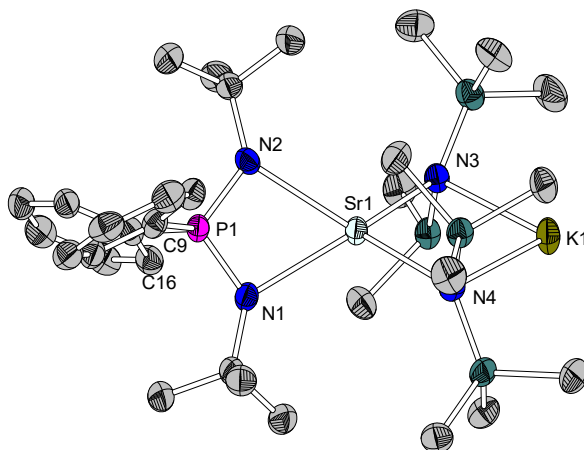
0 Restraints

*wR*₂ (*I*) = 0.1034

Δ*D*_{max} = 0.406 e·Å⁻³

627 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.268 e·Å⁻³

K[Sr{DippN-PPh₂-N*t*Bu}(N(SiMe₃)₂)₂] **73**


Kristalldaten

 C₃₂H₆₄KN₄PSi₄K

M = 774.92 g/mol

 monoklin, *P*2₁/*n*

a = 9.1809(3) Å

b = 35.4170(7) Å

c = 13.5823(3) Å

α = 90°

β = 99.970(2)°

γ = 90°

 V = 4349.73(19) Å³

Z = 4

 ρ_{calc} = 1.193 Mg/m³

 μ = 4.163 mm⁻¹

F(000) = 1648

farbloser Block

 0.185 x 0.050 x 0.039 mm³

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K

λ = 1.54178 Å

θ = 4.142→75.685°

h = -11→10

k = -27→43

l = -15→17

47195 gemessene Reflexe

8930 unabhängige Reflexe

 6294 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

 R_{int} = 0.0843

C (70.00°) = 99.8%

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 Tr_{min} = 0.1397

 Tr_{max} = 0.987

Verfeinerung

8930 Reflexe

0 Restraints

406 Parameter

 Verfeinerung gegen F² (vollst. Matrix)

 R₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0476

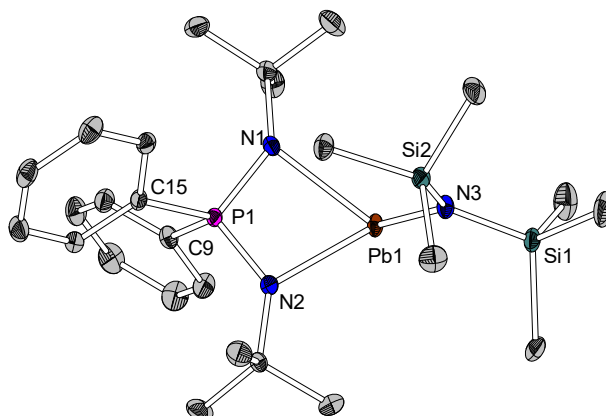
 wR₂ (*I*) = 0.1171

 GooF (F²) = 0.923

 ΔD_{max} = 0.987 e⁻Å⁻³

 ΔD_{min} = -0.755 e⁻Å⁻³

[Pb{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] **75**



Kristalldaten

$C_{26}H_{46}N_3PPbSi_2$	$M = 695.00 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 11.3762(8) \text{ \AA}$	$b = 16.8885(12) \text{ \AA}$	$c = 16.0481(11) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92.482(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 3080.4(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.187 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 5.625 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1392$
farbloser Block	$0.456 \times 0.259 \times 0.232 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

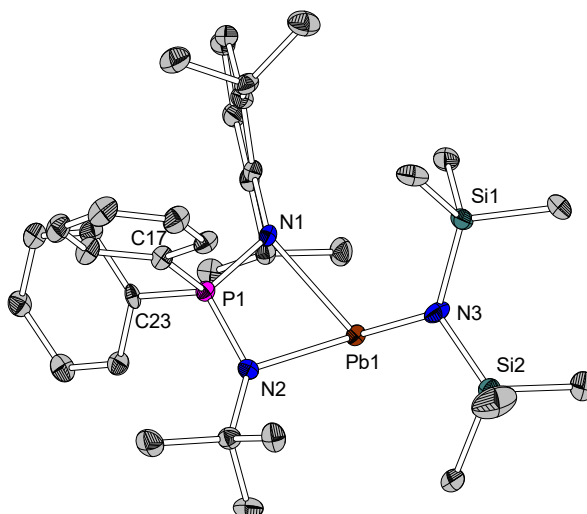
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.151 \rightarrow 31.810^\circ$
$h = -16 \rightarrow 16$	$k = -24 \rightarrow 24$	$l = -23 \rightarrow 22$
77107 gemessene Reflexe	9620 unabhängige Reflexe	8267 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{Int}} = 0.0606$	$C(25.00^\circ) = 99.8\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.1089$	$Tr_{\text{max}} = 0.2675$

Verfeinerung

9620 Reflexe	0 Restraints	310 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0405$	$wR_2(I) = 0.1019$	
GooF (F^2) = 1.155	$\Delta D_{\text{max}} = 3.771 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -3.355 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: Kristall ist ein nicht meroedrischer Zwillings, eine Zwillingsintegration und Verfeinerung ist aber nicht erfolgreich. Die Domänen lassen sich nicht voneinander trennen. Durch diese Verzwilligung werden Elektronendichten beobachtet, die nicht zugeordnet werden können.

[Pb{DippN-PPh₂-N*t*Bu}N(SiMe₃)₂] **76**



Kristalldaten

C₃₄H₅₄N₃PPbSi₂

a = 9.7561(3) Å

α = 90°

V = 3708.89(19) Å³

*ρ*_{calc} = 1.431 Mg/m³

farbloser Quader

M = 799.14 g/mol

b = 17.6264(5) Å

β = 90°

Z = 4

μ = 4.682 mm⁻¹

0.319 x 0.155 x 0.111 mm³

orthorhombisch, *P*2₁2₁2₁

c = 21.5677(6) Å

γ = 90°

F(000) = 1616

Datensammlung

Diffraktometer: STOE Stadivari

T = 100(2) K

h = -15→15

63905 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0929

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -28→24

15091 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.9%

*Tr*_{min} = 0.0952

θ = 2.214→34.815°

l = -34→32

11224 Reflexe *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.4857

Verfeinerung

15091 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0471

GooF (*F*²) = 0.982

0 Restraints

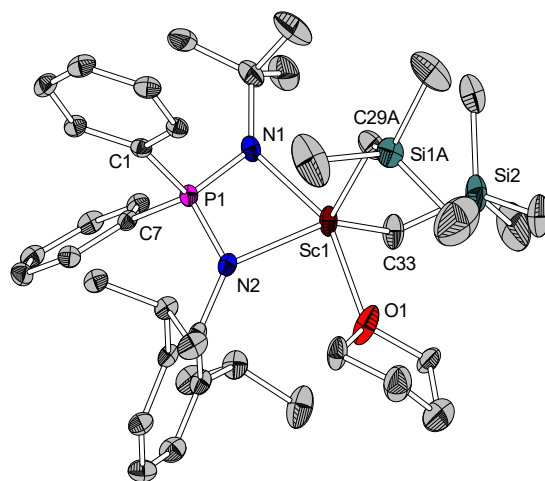
*wR*₂ (*I*) = 0.0961

Δ*D*_{max} = 1.777 e⁻Å⁻³

383 Parameter

Δ*D*_{min} = -2.197 e⁻Å⁻³

[Sc{DippN-PPh₂-N*t*Bu}(CH₂SiMe₃)₂(thf)] **81**



Kristalldaten

C₆₀H₈₀CaN₄OP₂

a = 10.6297(6) Å

α = 88.3790(19)°

V = 2115.5(2) Å³

*ρ*_{calc} = 1.135 Mg/m³

farbloser Block

M = 975.30 g/mol

b = 11.2221(6) Å

β = 83.9698(18)°

Z = 2

μ = 0.299 mm⁻¹

0.233 x 0.195 x 0.082 mm³

triklin, *P* $\bar{1}$

c = 20.0014(10) Å

γ = 63.1022(17)°

F(000) = 784

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = -14→14

80947 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0547

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = -15→15

11213 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.9%

*Tr*_{min} = 0.7145

θ = 2.198→29.069°

l = -26→27

8714 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7458

Verfeinerung

11213 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0533

Goof (*F*²) = 1.038

329 Restraints

*wR*₂ (*I*) = 0.1318

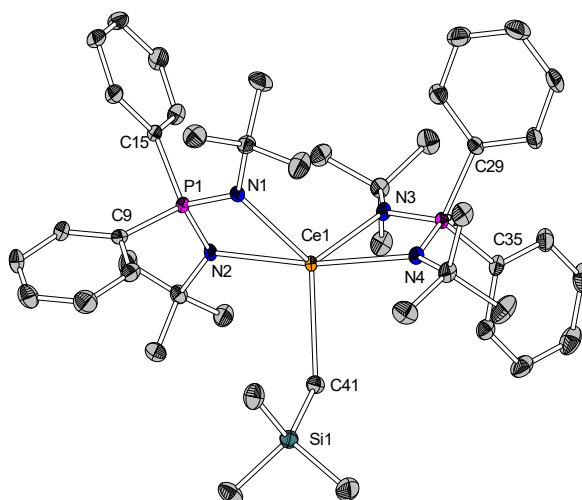
Δ*D*_{max} = 1.483 e·Å⁻³

523 Parameter

Δ*D*_{min} = -0.925 e·Å⁻³

Kommentar: Das THF-Molekül und eine Trimethylsilylmethyl-Einheit wurden fehlgeordnet verfeinert (71/29 bzw. 61/39). Zur Verfeinerung dieser Fehlordenungen wurde die Befehle RIGU, SIMU, DFIX und ISOR eingesetzt.

[Ce{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂(CH₂SiMe₃)] **84**



Kristalldaten

$C_{47}H_{74}CeN_4P_2Si$	$M = 975.30 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 10.5848(4) \text{ \AA}$	$b = 20.2428(8) \text{ \AA}$	$c = 22.9477(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 95.972(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4890.2(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.257 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 1.055 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1944$
schwach gelbes Plättchen	$0.289 \times 0.124 \times 0.108 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

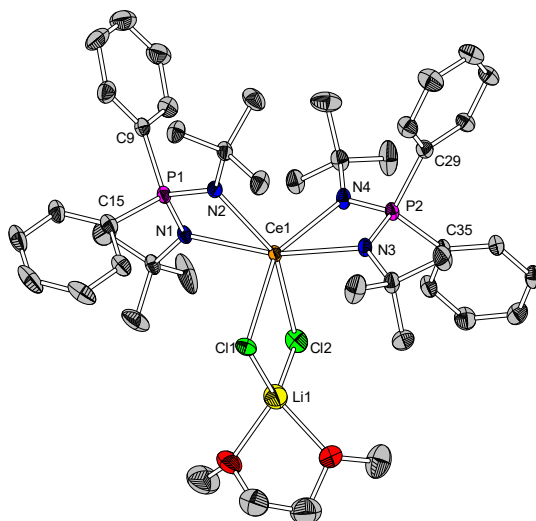
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.181 \rightarrow 28.360^\circ$
$h = -12 \rightarrow 14$	$k = -27 \rightarrow 26$	$l = -29 \rightarrow 30$
76901 gemessene Reflexe	12158 unabhängige Reflexe	9437 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0719$	$C(25.00^\circ) = 99.9\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.6873$	$Tr_{\text{max}} = 0.7457$

Verfeinerung

12158 Reflexe	86 Restraints	541 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0365$	$wR_2(I) = 0.0640$	
GooF (F^2) = 1.036	$\Delta D_{\text{max}} = 0.601 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.894 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Kommentar: In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Hexan-Molekül, welches durch eine Inversion vervollständigt wird. Dieses Molekül wurde fehlgeordnet mit den Restraints RIGU, SIMU und DFIX verfeinert.

[Ce{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}₂Cl₂Li(dme)CH₂SiMe₃] **84a**



Kristalldaten

C₄₄H_{66.37}CeCl_{1.5}Li_{0.63}N₄O_{1.25}P₂Si_{0.37}

a = 10.7749(5) Å

α = 90°

V = 4709.4(4) Å³

*ρ*_{calc} = 1.315 Mg/m³

gelber Block

M = 932.60 g/mol

b = 22.5348(10) Å

β = 105.081(2)°

Z = 4

μ = 1.151 mm⁻¹

0.482 x 0.252 x 0.112 mm³

monoklin, *P*2₁/*n*

c = 20.0873(9) Å

γ = 90°

F(000) = 1939

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest

T = 100(2) K

h = −15→14

51622 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0428

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å

k = −26→33

13844 unabhängige Reflexe

C (25.00°) = 99.8%

*Tr*_{min} = 0.5841

θ = 2.156→32.200°

l = −27→30

10585 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)

*Tr*_{max} = 0.7464

Verfeinerung

13844 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)

*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0538

Goof (*F*²) = 1.104

327 Restraints

*wR*₂ (*I*) = 0.1026

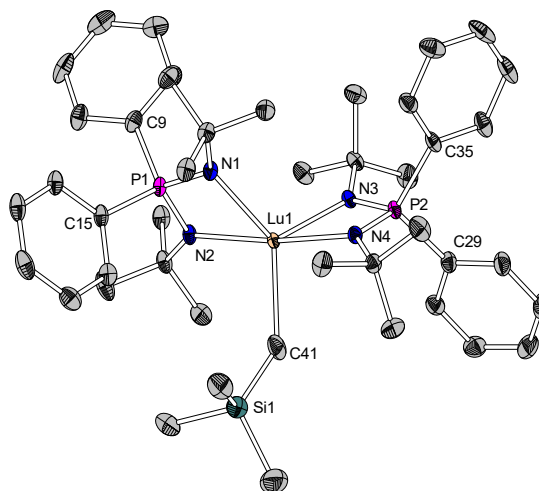
Δ*D*_{max} = 1.574 e[−]·Å^{−3}

569 Parameter

Δ*D*_{min} = −1.248 e[−]·Å^{−3}

Kommentar: Die Protonen einer Methylgruppe wurden per AFIX gerechnet und anschließend auf ihrer Position fixiert. Eine CH₂SiMe₃-Gruppe ist mit einer Cl₂Li(dme)-Gruppe im Verhältnis (37/63) substituitionsfehlgeordnet.

[Lu{*t*BuN-PPh₂-N*t*Bu}CH₂SiMe₃] **85**



Kristalldaten

$C_{44}H_{67}LuN_4P_2Si$	$M = 917.01 \text{ g/mol}$	monoklin, $P2_1/n$
$a = 18.5072(7) \text{ \AA}$	$b = 10.7246(4) \text{ \AA}$	$c = 22.6418(9) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 92.683(2)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 4489.1(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
$\rho_{\text{calc}} = 1.357 \text{ Mg/m}^3$	$\mu = 2.331 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 1896$
farbloser Block	$0.274 \times 0.091 \times 0.088 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

Diffraktometer: BRUKER D8 Quest		
$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 2.195 \rightarrow 27.173^\circ$
$h = -23 \rightarrow 23$	$k = -13 \rightarrow 13$	$l = -28 \rightarrow 29$
107504 gemessene Reflexe	9955 unabhängige Reflexe	8791 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0509$	$C(25.00^\circ) = 99.9\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$Tr_{\text{min}} = 0.6522$	$Tr_{\text{max}} = 0.7455$

Verfeinerung

9955 Reflexe	0 Restraints	484 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)		
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0213$	$wR_2 (I) = 0.0446$	
GooF (F^2) = 1.045	$\Delta D_{\text{max}} = 0.850 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta D_{\text{min}} = -0.762 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$